Clases Teóricas de Física del Sólido

Pablo I. Tamborenea

Laya Marconi (compiladora)

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

2017

Contents

1	Estructuras Cristalinas 1							
	1.1	1 Red de Bravais						
		1.1.1 Redes Bravais en 1D	2					
		1.1.2 Redes Bravais en 2D	2					
		1.1.3 Redes Bravais en 3D	4					
		1.1.4 Celda Unidad Primitiva	6					
		1.1.5 Celda Unidad Convencional	7					
	1.2	Otras redes Cristalinas	8					
		1.2.1 Estructuras en 3D simples	8					
		1.2.2 Estructuras en 3D compuestos	10					
2	Red	l Recíprica (RR)	14					
_	2.1	Usos de la RR	14					
	2.2	RR es RB	15					
	2.3	RR en 1D	15					
	2.4	RR en 3D	16					
		2.4.1 Vectores primitivos de la RR	16					
		2.4.2 Red Cública Simple	17					
		2.4.3 FCC	18					
	2.5	1^{ra} zona de Brillouin	18					
		2.5.1 1D	18					
	2.6	Planos Cristalinos	19					
	2.7	Familias de planos cristalinos	19					
		2.7.1 Correspondencia entre familias y vectores de la RR $~.$.	19					
3	Difr	racción de Bavos X	21					
Ŭ	31	Estimaciones previas	21					
	3.2	Teoría de Difracción	$\frac{-1}{22}$					
	3.3	Condición de Laue	 24					
	3.4	Formulación de Bragg de Difracción de Bayos X	$\frac{1}{25}$					
	3.5	Equivalencia entre las formulaciones de Laue y Bragg	$\frac{-5}{26}$					
	0.0							

	3.6	Factor de Estructura	27				
4	Segunda Cuantización 3						
	4.1	Dos ejemplos de sistemas cuánticos de un electrón	30				
		4.1.1 Electrón libre	30				
		4.1.2 Electrón en el átomo de Hidrógeno	31				
	4.2	Muchos electrones	33				
	4.3	Operadores de creación y destrucción	33				
	4.4	Función de Onda General de n electrones	34				
	4.5	Espacio de Fock	35				
	4.6	Representación de estados con números de ocupación	35				
	4.7	Estado de vacío	36				
	4.8	Relaciones de (anti)conmutación	36				
	4.9	Operador número de ocupación (del orbital k) \hdots	38				
	4.10	En general: Ocupación de un orbital	39				
	4.11	Operadores en segunda cuantización	40				
		4.11.1 Operadores de 1 partícula	40				
		4.11.2 Operadores de 2 partículas	41				
5	Floc	strón Libro	11				
0	5 1	Modele de Drude (Clésice)	44				
	0.1	5.1.1 Conductividad Eléctrica do un Motal	44				
		5.1.1 Conductividad Electrica de un Metal	40				
		5.1.2 Oannio Libre Medio	40				
	52	Modelo de Sommerfeld	40				
	0.2	5.2.1 Donsidad do Estados	51				
		5.2.1 Densidad de Estados	51				
		5.2.2 Estituctura Electronica	52				
		5.2.4 Cálculo do Estructuras do bandas	56				
		5.2.4 Calculo de Estructuras de Dandas	50				
6	Din	ámica de Redes	61				
	6.1	Vibraciones de Red: tratamiento clásico	61				
	6.2	Cuantos de Vibración: fonones	65				
	6.3	Densidad de Estados	66				
	6.4	Energía térmica del oscilador armónico	68				
	6.5	Calor específico	70				
		6.5.1 Modelo de Einstein $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	70				
		$6.5.2 Modelo de Debye \dots \dots$	72				
	6.6	Scattering por estructuras dependientes del tiempo: Scatter-					
		ing inelástico	75				

7	Transporte eléctrico				
	7.1	Paquete de onda	78		
	7.2	Ecuación de movimiento (semi-clásico)	79		
	7.3	Masa efectiva	80		
	7.4	Corrientes en bandas	82		
	7.5	Scattering de electrones en bandas	83		
	7.6	Aproximación de tiempo de relajación	84		
	7.7	Régimen estacionario en el campo eléctrico	84		
	7.8	Conductividad eléctrica en metales	86		
8	Mag	Magnetismo en sólidos			
	8.1	Notación	89		
	8.2	Momento magnético	90		
	8.3	Exchange	91		
		8.3.1 Función de onda de 2 electrones	91		
	8.4 Hamiltoniano modelo de spin: Hamiltoniano de Heisenberg				
	8.5	8.5 Interacción de intercambio entre electrones libres			
	8.6	Magnetismo en metales: Modelo de Stoner	95		

Prólogo

Estas notas de clase corresponden a la materia Estructura de la Materia 2 dictada en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires como materia obligatoria de la Licenciatura en Ciencias Físicas. En esta materia se estudia la física de la materia condensada con énfasis en los sólidos cristalinos.

El autor agradece especialmente a Laya Marconi por la exhaustiva compilación de las notas de las clases teóricas dictadas el segundo cuatrimestre de 2012, sin la cual este texto no se habría hecho realidad.

 $\mathbf{;}\mathbf{Q}\mathbf{u}\mathbf{\acute{e}}$ incluye la materia condensada? Entre otras, incluye las siguientes importantes temáticas:

- Semiconductores, nanoestructuras (aplicables en la microelectrónica, puntos, hilos, pozos, anillos cuánticos, etc.)
- Magnetismo
- Sistemas fuertemente correlacionados, es decir, sistemas donde la interacción de las partículas es muy importante. Se trabaja con muchas simulaciones.
- Superconductividad (en el laboratorio de bajas temperaturas)
- Propiedades ópticas
- Transporte (estudio de la conductividad, transporte del calor, etc)

Desde el punto de vista teórico, las propiedades de los sólidos se pueden dividir en dos grandes ramas: las relacionadas con el comportamiento de una única partícula, y las que se originan en las interacciones o donde las interacciones juegan un rol muy importante.

Chapter 1

Estructuras Cristalinas

Las estructuras cristalinas son sólidos con muchas partículas, pero su análisis se simplifica cuando uno ve que hay periodicidad.

Para ello, uno primero tiene que reconocer las estructuras cristalinas y ver cuál es la simetría que tiene. Veamos entonces cuáles son las estructuras más típicas.

1.1 Red de Bravais

La red de Bravais es un arreglo periódico de unidades (que pueden ser átomos, grupos de átomos o incluso "puntos" si uno lo pensara como una estructura geométrica). Hay tres definiciones que describen a la red de Bravais, que son equivalentes entre sí:

- 1. Un arreglo infinito de puntos cuya orientación es idéntica desde cualquier punto. Esta definición es la más clara ya que es la que utilizaré para ver a primera vista si una estructura es o no una red de Bravais.
- 2. Todos los puntos generados por una base, tal que la posición de cada punto puede describirse como $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$, donde \vec{a}_i son vectores primitivos (para generar un punto no tengo que multiplicar a los vectores por fracciones) y los n_i son enteros. Con esta definición se vé claramente el caracter discreto de la red de Bravais. Puedo elegir cualquier terna como los vectores primitivos, siempre y cuando sean linealmente independientes.
- 3. Conjunto discreto de vectores coplanares, cerrado frente a la suma y la resta.

Todas las redes tienen lo que se llama un número de coordinación, que es el número de primeros vecinos.

Veamos algunos ejemplos de redes de Bravais más típicos.

1.1.1 Redes Bravais en 1D

Puedo elegir sólo una forma. Si selecciono otro \vec{a}_2 se puede ver que \vec{a}_2 lo puedo escribir en función de \vec{a}_1 . En la figura (1.1) se puede ver que cualquier punto de la red se puede escribir como $\vec{R} = n\vec{a}_1$.



Figure 1.1: Red de Bravais en 1D

1.1.2 Redes Bravais en 2D

Red cuadrada

En la red cuadrada, tenemos que la distancia entre todos los puntos es la misma, y forman una estructura timpo cuadrada. Tiene la particularidad de tener simetría de rotación cada 90^{0} .



Figure 1.2: Red de Bravais: Cuadrada

Red rectangular

Esta es igual a la cuadrada, sólo que la simetría de rotación ahora es de 180° .

Red rectangular	•	A .	•
$\left \vec{a}_1 \right \neq \left \vec{a}_2 \right $	•		•
$\varphi = 90^{\circ}$	•	•	•

Figure 1.3: Red de Bravais: Rectangular

Red Oblicua y Hexagonal



Figure 1.4: Red de Bravais: Oblicua y Hexagonal

Panal de Abejas

El caso del panal de abejas es engañoso ya que uno vé una figura que se repite y supone que es una red de Bravais. Pero mirándola un poco más de cerca, se vé que los puntos azules A y los puntos rojos B no tienen los mismos entornos. Por ejemplo, el punto A tiene otro punto a su derecha en forma horizontal, mientras que el punto B tiene uno a su izquierda.



Figure 1.5: Red de Bravais: Oblicua y Hexagonal

Podemos ver, sin embargo, que los puntos rojos por sí mismos, forman una red de Bravais. De la misma forma, los puntos azules por sí mismos también forman una red de Bravais.

1.1.3 Redes Bravais en 3D

Cubo Simple (SC: Simple Cube)



Figure 1.6: Red de Bravais: Cubo simple

La coordinación de esta red es igual a 6: Tengo dos cercanos en la dirección de x, dos en la dirección de y, y dos en la dirección de z. Se pueden ver que unos posibles vectores primitivos pueden ser:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = a\hat{z} \end{cases}$$
(1.1)

No hay materiales de un solo elemento que adopten esta forma.

Cúbica centrada en el cuerpo (BCC: Body-Centered Cubic)

Esta es una estructura como la CS, pero con un punto extra en su centro. Ese punto podría visualizarse como el vértice de otro cubo enganchado a éste.



Figure 1.7: Red de Bravais: Cubo centrado en el cuerpo

La coordinación de esta estructura es 8. Si tomamos el punto central, por ejemplo, se vé que tiene 8 puntos más cercanos, correspondientes a los vértices. Se pueden ver que unos posibles vectores primitivos pueden ser:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \end{cases}$$
(1.2)

Algunos elementos compuestos por un sólo material que adoptan esta forma pueden ser el litio, sodio, potasio, hierro, cesio.

Cúbica centrada en las caras (FCC: Face-Centered Cube)

Esta estructura es como la SC, agregándole puntos en los centros de cada una de sus caras.



Figure 1.8: Red de Bravais: Cubo centrado en las caras

La coordinación de esta estructura es 12. Cada vértice tiene 4 puntos cercanos, en cada plano y hay 3 planos.

Algunos elementos que adoptan esta forma son el Aluminio, el Cobre, la Plata, el Oro.

Hexagonal Simple (SH)

La hexagonal simple uno se la puede imaginar como una red de Bravais triangular (2D) que luego se superponen una sobre otra a una altura c. Por lo tanto,



Figure 1.9: Hexagonal Simple

Esta es una red de Bravais, y sus vectores primitivos son:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = c\hat{z} \end{cases}$$

1.1.4 Celda Unidad Primitiva

Se denomina celda unidad primitiva a una región que contenga un sólo punto que, frente a traslaciones no solapan ni dejan huecos. Estas celdas no son únicas. Puedo encontrar infinitas formas posibles.

En la figura (1.10) se puede ver cómo dada una red, varias celdas primitivas son posibles.



Figure 1.10: Posibles celdas primitivas para una red de Bravais (izq.) y celda de Wigner-Seitz la misma red (der.)

Hay celdas primitivas que se llaman de *Wigner-Seitz* que tiene todas las simetrías de la red. Es única y siempre existe. Está dada por la parte del espacio más cercana a un dado punto de la red que a los demás. Gráficamente, se puede encontrar dicha celda (para casos simples) arrancando desde un sitio de la red, uniéndolo a cada otro punto con una recta y trazando la bisectriz. Se selecciona el semiespacio más cercano a nuestro sitio. Se repite el procedimiento con los demás vecinos y se selecciona la intersección de todos los semiespacios más cercanos a nuestro sitio. (Figura(1.10)).

1.1.5 Celda Unidad Convencional

Es una celda más grande que la primitiva que más o menos cumple la misma función. Cubre todo el espacio sin dejar huecos y sin solaparse pero solo cuando se la traslada a un subconjunto de puntos de la red de Bravias.

Veamos algunos ejemplos,

1. Ejemplo 1: BCC

Tomo todo el cubo de la BCC como celda convencional y lo defino con los \vec{a}_i del SC y no del BCC.

Si tomo el volumen de la celda primitiva del BCC, ¿cómo se compara con la convencional?

$$V_{BCC}^{primitiva} = \frac{1}{2} V_{BCC}^{convencional}$$

2. Ejemplo 2: FCC

Con la FCC es lo mismo que con la BCC. Como celda convencional tomo el cubo entero y lo defino con los vectores primitivos de la SC.

En cuanto a su volumen, tendremos que

$$V_{FCC}^{primitiva} = \frac{1}{4} V_{FCC}^{convencional}$$

Una forma fácil de ver lo del volmen convencional, es suponer que traslado el cubo entero a lo largo de la diagonal principal del cubo y me fijo cuántos puntos quedan dentro del cubo trasladado. En la figura (1.11) se puede ver cómo se visualiza la idea.



Figure 1.11: Idea de cómo conocer el volumen convencional "con los dedos". En rojo se marcan los puntos que quedarían dentro del cubo trasladado.

1.2 Otras redes Cristalinas

Completamos para abarcar las redes que no son RB. Le agregamos a RB una base (un conjunto de objetos) que los ponemos en un sitio de la RB.

Por lo tanto, una red cristalina arbitraria la escribo como RB + base. Donde la base es un grupo de iones, átomos, moléculas, o simplemente un grupo de puntos (si lo miro como algo geométrico).

Un ejemplo de éstos ya lo vimos, que es el panal de abejas. Es una triangular con una base de dos puntos. Un elemento muy popular que tiene estructura de panal de abejas es el grafeno.

La notación que se va a utilizar es la siguiente. Si se tiene una RB a la cual a **cada punto** le agrego uno o más puntos, se escribe como:

Red Cristalina =
$$RB + \left\{ \vec{0}, \vec{p_1}, \vec{p_2}, \dots \right\}$$

Donde $\vec{0}$ simboliza cada punto de la red original y $\vec{p_i}$ son los vectores que agrego para identificar a cada punto agregado.

También puedo utilizar esta idea de escribir algo como RB y base para expresar una RB compleja como una RB simple más una base. Por ejemplo:

1. $BCC = CS + \left\{ \vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \right\}$ 2. $FCC = CS + \left\{ \vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \right\}$

O se puede utilizar este método para describir elementos que no son RB. Por ejemplo: Panal de abejas

Simplemente tomo una red de Bravais triangular y a cada punto le asigno un punto a la derecha. Si recordamos la imagen (1.5) podemos suponer ver que la red triangular es la formada por los puntos A al cual le agrego una pareja B.

Sino también podría considerar que el par de puntos AB forma una red de Bravais triangular.

Veamos algunas estructuras conocidas en 3D que no son RB pero que se pueden describir como una RB + una base.

1.2.1 Estructuras en 3D simples

Son las estructuras que están compuestas por un sólo elemento.

Estructura diamante

Son dos redes RB FCC desplazadas $\frac{1}{4}$ a lo largo de la diagonal del cubo (Figura (1.12)).



Figure 1.12: Estructura diamante

Si uno toma el vértice desplazado, tiene el punto **rojo**. Sus puntos más cercanos (primeros vecinos) son los **azules**. Por lo tanto, a cada punto rojo le vamos a agregar 3 puntos azules, y con eso queda conformada la estructura diamante:

Diamante =
$$FCC + \left\{ \vec{0}, \frac{a}{4} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \right\}$$

Los elementos que forman este tipo de estructura son el C, Si, Ge y Sn.

Hexagonal Compacta (hcp: hexagonal close-packed)

Es como una red de Bravais SH, sólo que desplazo hacia arriba pero de forma que el punto quede en el centro de los triángulos inferiores.



Figure 1.13: Hexagonal Compacta

En la figura (1.13) se puede ver como los puntos rojos están desplazados hacia arriba y centrados con respecto al triángulo de vértices azules.

Por lo tanto,

hcp =
$$SH\left\{\vec{0}, \frac{\vec{a}_1}{3}, \frac{\vec{a}_2}{3}, \frac{\vec{a}_3}{3}\right\}$$

Donde \vec{a}_i son los de la red SH.

La altura que se desplaza a la red triangular puede ser cualquiera. Hay una altura que la convierte en una Hexagonal Ideal: $c = \sqrt{\frac{3}{2}a}$

Esta altura se deduce si yo considerara que cada punto es una esfera de radio la mitad de la distancia a su vecino más próximo. Luego esas esferas las ubico en un plano, como muestra la figura (1.14).



Figure 1.14: Esferas apiladas

Entre cada esfera se ve que quedan huecos. Sobre algunos de esos huecos puedo entonces apilar otras esferas. Por ejemplo, sobre los huecos B. Si apilo sobre B no me entran en los huecos C. Si uno mira los centros de las esferas A, se puede ver que forman esa red triangular, lo mismo con los centros B. Se puede ver cómo los puntos B se ubican en el centro de los triángulos formados por los puntos A.

Cuando apile una tercer capa de bolas, puedo hacerlo sobre los huecos A o sobre los huecos C. Si los apilo sobre los huecos C me queda un apilamiento ABCABCABC... En este caso es una apilamiento basada en la cúbica, y me queda la FCC vista desde la diagonal.

El caso del hcp ideal, el apilamiento es ABABABABAB...

1.2.2 Estructuras en 3D compuestos

Son estructuras que están compuestas por más de un elemento.

Cloruro de Sodio (NaCl)

Es una SC pero con los elementos intercalados:



Figure 1.15: SC con Na y Cl intercalados

Si extiendo el cubo, veo que me queda una FCC, para cada elemento:



Figure 1.16: Estructura Cristalina del NaCl

Por lo tanto, la puedo describir como una FCC + base.

Cloruro de Cesio (CsCl)

Es una BCC donde tengo alternados los elementos. En los vértices el Cesio y en el centro el Cloro.



Figure 1.17: Estructura Cristalina del CsCl

Lo puedo describir como una SC + base:

$$\operatorname{CsCl} = SC + \left\{ \vec{0}^{(Cs)}, \frac{1}{2} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})^{(Cl)} \right\}$$

Zincblende

Es la estructura del Sulfuro de Zinc (ZnS). Es una estructura de diamante donde uso una subred para un elemento y la otra para el otro elemento.



Figure 1.18: Estructura Cristalina Zincblende

Es la estructura preferida para los semiconductores binarios (Como GaAs, por ejemplo).

Wurtzita

Los semiconductores binarios también adoptan esta estructura. Son dos redes hcp intercaladas.



Figure 1.19: Estructura Cristalina Wurtzita

Perovskita

Un elemento que tiene esta estructura es el titanato de calcio (CaTiO₃). Es un compuesto ternario.



Figure 1.20: Estructura Cristalina Perovskita

Los 3 oxígenos se ubican en 3 caras rodeando un vértice. Al repetirse la estructura, terminan quedando oxígenos en todas las caras.

Chapter 2 Red Recíprica (RR)

En mecánica cuántica uno podía describir a un sistema desde la base r (espacio real) o la p (espacio recíproco). Con las redes ocurre lo mismo. Podemos describir a una red en otra base, generando la *red recíproca*.

La Red de Bravais es un conjunto de puntos en el espacio real. La Red Recíproca es como una correspondencia de la RB que vive en el espacio K:

$$RB \longleftrightarrow RR$$

$$longitud \longleftrightarrow \frac{1}{longitud}$$
(2.1)
$$\vec{r} \longleftrightarrow \vec{K}$$

Definición: Dada una RB: $\{\vec{R}\}$, su red recíproca es el conjunto de vectores de onda $\{\vec{K}\}$ que corresponden a ondas planas $(e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}})$ que tienen la periodicidad de la red de Bravais.

¿Qué quiere decir que tiene la periodicidad de la RB? Quiere decir que si la onda plana la desplazo un vector de la RB, no cambia:

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \qquad \forall \vec{R} \in RB \tag{2.2}$$

Es decir, $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$.

2.1 Usos de la RR

• Teoría de difracción en cristales.

- Funciones de onda de electrones: estructura electrónica.
- Vibraciones de la red: fonones.

Vamos a ir viendo entonces qué son estos \vec{K} para cada RB.

2.2RR es RB

En particular, podemos decir que la RR es ella misma una RB, ya que satisface la definición de la RB.

La tercer definición decía que una red es RB si tiene un conjunto discreto de vectores coplanares, cerrado frente a la suma y la resta. Veamos que los vectores \vec{K} son cerrados frente a una suma vectorial: Sean $\vec{K_1}$ y $\vec{K_2}$ tal que $e^{i\vec{K_1}\cdot\vec{R}} = 1 = e^{i\vec{K_2}\cdot\vec{R}}$, entonces

$$e^{i(\vec{K}_1 + \vec{K}_2) \cdot \vec{R}} = e^{i\vec{K}_1 \cdot \vec{R}} e^{i\vec{K}_2 \cdot \vec{R}} = 1$$
(2.3)

Faltaría ver que tiene 3 vectores que no son coplanares.

$\mathbf{2.3}$ RR en 1D

Figure 2.1: RB en 1D

Donde $R_n = n.a \operatorname{con} n \in \mathbb{Z}$. Hay que buscar todos los \vec{K} tal que $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$, entonces

$$e^{iKR} = 1 \Leftrightarrow KR = 2m\pi \qquad m \in \mathbb{Z} \tag{2.4}$$

Como $R_n = n.a$ entonces,

$$KR = 2m\pi$$

$$K.n.a = 2m\pi$$

$$K = \frac{2m\pi}{na} = \frac{2\pi}{a} q$$

$$(2.5)$$

Donde $q = \frac{m}{n}$. Las restricciones sobre q son que $m = n.q \in \mathbb{Z} \quad \forall n$. Si tomamos un valor de n, por ejemplo n = 1, tenemos que q = m, entonces $q \in \mathbb{Z}$.

Por lo tanto, $K = \frac{2\pi}{a} q \operatorname{con} q \in \mathbb{Z}$ es Red Recíproca en 1D.

Hablando de tamaños, las dimensiones de a son del orden de los \mathring{A} . Entonces $K_1 = \frac{2\pi}{a} \sim 10^{10} m^{-1}$ y es el más chico de todos. Si lo vemos como una onda, K son las frecuencias espaciales, por lo que

Si lo vemos como una onda, K son las frecuencias espaciales, por lo que $K = \frac{2\pi}{\lambda}$. Entonces el K_1 me dá la longitud de onda más grande.

2.4 RR en 3D

2.4.1 Vectores primitivos de la RR

Sean \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 vectores primitivos de la RB original (que llamaremos Red Directa), el volumen de una celda primitiva se puede calcular como

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \tag{2.6}$$

Y este volumen es siempre el mismo. Pueden cambiar las formas de las celdas primitivas, pero no el volumen.

Teniendo esto en cuenta, definamos los siguientes vectores:

$$\begin{cases} \vec{b}_{1} = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_{2} \times \vec{a}_{3} \\ \vec{b}_{2} = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_{3} \times \vec{a}_{1} \\ \vec{b}_{3} = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_{1} \times \vec{a}_{2} \end{cases}$$
(2.7)

Cada uno de ellos es perpendicular con dos vectores de la RB. Vemos que

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi$$

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 = 0$$
(2.8)

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_3 = 0$$

Entonces,

$$\vec{b}_j \cdot \vec{a}_i = 2\pi \delta_{ij} \tag{2.9}$$

Veamos si estos vectores $\vec{b_i}$ los puedo usar para generar la RR. Es decir, $\vec{b_i}$ son vectores primitivos de la RR?

Queremos ver si

$$\vec{K} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \qquad k_i \in \mathbb{Z}$$
(2.10)

 $i \vec{K} \in RR$? Tenemos que ver si $e^{i \vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \ \forall \vec{R} \in RR$. Esto ocurre si $\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi m \ \text{con} \ m \in \mathbb{Z}$. Veamos:

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = (k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3) \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)$$

(uso $\vec{b}_j \cdot \vec{a}_i = 2\pi \delta_{ij}$) $= 2\pi (k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3)$
 $= 2\pi m \quad m \in \mathbb{Z}$ (2.11)

Como encontramos un conjunto de vectores primitivos, RR es RB. Por otro lado, la RR de la RR es la RB original. Es decir, la RR de la RR es la RD. Esto se puede ver facilmente si miramos la condición que tenía la RR:

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = e^{i\vec{R}\cdot\vec{K}} = 1 \tag{2.12}$$

 \vec{K} era para \vec{R} como \vec{R} es para \vec{K} .

2.4.2 Red Cública Simple

Aplicando la definición de los \vec{b}_i tenemos que

$$\vec{b}_{1} = \frac{2\pi}{a} \hat{x}$$

$$\vec{b}_{2} = \frac{2\pi}{a} \hat{y}$$

$$\vec{b}_{3} = \frac{2\pi}{a} \hat{z}$$

$$\Rightarrow \text{ es SC también}$$

$$(2.13)$$

2.4.3 FCC

Los vectores unitarios de la FCC eran:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_1 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) \\ \vec{b}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \end{cases}$$
(2.14)

Entonces, los vectores primitivos de la RR son:

$$\begin{cases} \vec{b}_{1} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \\ \vec{b}_{2} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \\ \vec{b}_{3} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{cases}$$
(2.15)

Vemos entonces que los vectores de la RR forman una BCC de lado $\frac{4\pi}{a}$. Es decir, la RR de la FCC es una BCC. De la misma forma se puede ver que la RR de la BCC es una FCC.

La RR de la SH es una SH rotada en 30° .

2.5 1^{ra} zona de Brillouin

Es la celda primitiva de Wigner-Seitz de la red recíproca (en el espacio \vec{K}). Por ejemplo, el octaedro truncado, que era la celda primitiva de la BCC, es ahora la primera zona de Brillouin de su recíproca, la FCC.

$2.5.1 \quad 1D$

Figure 2.2: Primera zona de Brillouin en 1D

La zona marcada en azul correspondería a la primera zona de Brillouin. Los valores de K que me importarán son los que están dentro de la primera zona de Brillouin, porque el resto sale de repetir ésta.

2.6 Planos Cristalinos

Son planos que contienen algunos puntso de la red. Más precisamente, planos que contienen 3 puntos no colineales de la RB. Si contienen 3, me puedo armar 2 vectores que me van a generar infinitos puntos que pertenezcan a la RB y estén en ese plano.

Por simetría de traslación, contiene infinitos puntos de la RB.



Figure 2.3: Algunos planos cristalinos para la SC

En la figura (2.3) se pueden ver algunos ejemplos de planos cristalinos para la SC.

Hay familias de planos cristalinos, tal que son paralelos entre sí.

2.7 Familias de planos cristalinos

Una vez que selecciono un plano, tomo todos los otros que sean paralelos a ese. Como todo es periódico, están equiespaciados. Cada familia de planos cubre toda la red.

2.7.1 Correspondencia entre familias y vectores de la RR

Si tengo una familia de planos separados por una distancia d, puedo elejir \vec{a}_i (vectores primitivos) que sean perpendiculares a ellos, y puedo elejir el más corto, tal que mida $\frac{2\pi}{d}$.

Por lo tanto, enunciamos: Sea una familia de planos separados por una distancia d, existen vectores de la RR que son perpendiculares a los planos de longitud mínima $\frac{2\pi}{1}$.

La demostración de este enunciado está en el Ashcroft.

Entonces esta es la forma mediante la cual se describen a los planos: por medio de los vectores perpeniculares a ellos:

$$\vec{K}_1 = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \tag{2.16}$$

Donde (h,k,l) son los índices de Miller y son dependientes de los vectores primitivos elejidos (no son únicos)

Chapter 3

Difracción de Rayos X

Es una técnica que se implementó en los años 1913-1914 que permitió el análisis de las estructuras cristalinas. Si tenemos estructuras periódicas, podemos usar esta técnica. Si tenemos estructuras no periódicas, usamos microscopía de barrido (parte del trabajo en el LEC se refiere a esto).

3.1 Estimaciones previas

Estimemos qué longitud de onda necesitamos. Lo que queremos observar tiene dimensiones del orden del \mathring{A} , entonces necesitamos $\lambda \leq 1\mathring{A}$.

Si usamos radiación electromagnética (luz), hablamos de energías $E = \hbar\omega = \frac{\hbar c}{\lambda} = 12.3 \text{KeV}$ (corresponde a un factor 10 arriba de lo visible). Estamos en las regiones "bajas" de la radiación X (1KeV-100KeV).

Es decir, con luz visible (2Ec, $1/2\mu$ m) no puedo ver la estructura cristalina. Se puede hacer difracción con la materia, con electrones, neutrones, etc.

Si uso electrones, tengo la longitud de onda de deBroglie: 10eV-1KeV.

Si uso neutrones, como no tienen carga, penetro más en el material e interactúan con el spin. Entonces me dá otro tipo de información (10MeV)

3.2 Teoría de Difracción



Figure 3.1: Difracción de un cristal

Sea una onda incidente plana con \vec{k}_i y ω_0 proveniente de una fuente A situada a una distancia \vec{R} de un cristal, como muestra la figura (3.1). El cristal es al cual le quiero conocer la estructura cristalina. Una vez que incide la onda, sale otra del cristal con \vec{k}_s y ω_0 para llegar finalmente a los detectores B.

Vamos a suponer:

- Un único evento de scattering (la onda de luz interactúa con una única partícula del cristal)
- Scattering coherente: La diferencia de fase entre lo que entra y lo que sale es fija (no depende del tiempo)

La amplitud de la onda incidente la podemos escribir como

$$A(\vec{r},t) = A_0 e^{[\vec{k}_i \cdot (\vec{R} + \vec{r}) - i\omega t]}$$
(3.1)

Llamemos $\rho(\vec{r})$ a la densidad de scattering (cuánto re-emite), entonces,

$$A_B = A(\vec{r}, t)\rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k}_s \cdot (\vec{R'} - \vec{r})}}{|\vec{R'} - \vec{r}|}$$
(3.2)

Por ahora anotamos el módulo de la resta $\vec{R'} - \vec{r}$ ya que en realidad la onda es esférica, por lo tanto, decae como $\frac{1}{r}$. Más adelante lo vamos a obviar.

Supongamos que el tamaño característico del cristal es mucho menor que $\vec{R'}$ o $\vec{R},$ entonces

$$A_{B} = \frac{A_{0}}{R'} e^{i(\vec{k}_{i} \cdot \vec{R} + \vec{k}_{s} \cdot \vec{R'})} e^{-i\omega t} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_{i} - \vec{k}_{s}) \cdot \vec{r}}$$
(3.3)

Como $\rho(\vec{r})$ es la señal de un solo punto, integramos para obtener el aporte de todos los puntos del cristal:

$$A_B^{TOTAL} = \frac{A_0}{R'} e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{R} + \vec{k}_s \cdot \vec{R'})} e^{-i\omega t} \int_{muestra} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}} d^3 r \qquad (3.4)$$

Entonces,

$$A_B^{TOTAL} \sim e^{-i\omega t} \int_{muestra} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}} d^3r$$
(3.5)

EN principio, \vec{k}_i y \vec{k}_s dependen de cada punto de la muestra. Pero suponemos el tamaño de la muestra muy pequeño, entonces podemos suponer que ambos son independientes del punto. Definimos entonces

$$\vec{K} \equiv \vec{k}_s - \vec{k}_i \tag{3.6}$$

Si tomamos $I(\vec{K}) = |A_B^{TOTAL}|^2,$ tenemos que

$$I(\vec{K}) \sim |A_B^{TOTAL}|^2 \sim \left| \int_{muestra} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3 \right|^2$$
(3.7)

Nuestro objetivo es conocer $\rho(\vec{r})$. $\rho(\vec{r})$ va a tener la periodicidad de la RB, entonces es una función que se puede expandir en Fourier, pero no necesito todos los vectores de onda del RR, sino que necesito sólo los vectores de la RR. O sea, no necesito todos los \vec{k} , sino los \vec{b}_i :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \in RR} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}}$$
(3.8)

Tal que $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, donde $h, k, l \in \mathbb{Z}$.

Reemplazando (3.7) en (3.8) (sólo para casos cuando tengo estructuras periódicas):

$$I(\vec{K}) \sim \left| \int_{muestra} \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d^3r \right|^2$$
(3.9)

Ahora, dentro de la integral tengo algo que puedo calcular, dejando mi incógnita $(\rho(\vec{r}))$ afuera. Puedo reescribir la integral como

$$\int e^{i(\vec{G}-\vec{K})\cdot\vec{r}}d^3r = \delta(\vec{G}-\vec{K})$$
(3.10)

Entonces,

$$I(\vec{K}) \sim \left| \sum_{\vec{H}} \rho(\vec{r}) \delta(\vec{G} - \vec{K}) \right|^2 \tag{3.11}$$

Finalmente queda que

$$I(\vec{K}) \sim \begin{cases} |\rho(\vec{G})|^2 & \vec{K} \in RR\\ 0 & \vec{K} \notin RR \end{cases}$$
(3.12)

3.3 Condición de Laue

Vemos señal si $\vec{K} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \in RR$.

Entonces el scattering nos dá información sobre la estructura cristalina. Nos dice en qué dirección tengo un elemento del cristal.

Girando el cristal en varios ángulos, podemos reconstruir la estructura completa.

En la figura (3.2) se pueden ver dos patrones de difracción.



Figure 3.2: Patron de difraccion de un cristal simétrico (izq.) y de una red atómica de Si (cúbico) en la dirección ternaria (der.)

3.4 Formulación de Bragg de Difracción de Rayos X

Proponían una teoría fenomenológica sin meterse en el detalle miscroscópico:

- Rayos X se reflejan en los planos cristalinos (reflexión especular)
- Si veo una señal fuerte, entonces tengo interferencia constructiva entre rayos reflejados en distintos planos

Podemos entonces hacer la teoría. Supongamos que tenemos la siguiente red:



Figure 3.3: Reflexión en planos de Bragg

La interferencia ocurre por la diferencia de camino óptico, que viene dado por $dx = 2d \sin \theta$, siendo d la distancia entre planos.

Por lo tanto, tenemos interferencia constructiva si

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3.13}$$

Esta sería la condición de Bragg para tener interferencia. Para un dado λ habrá interferencia constructiva para esos ángulos. Por lo tanto, para que exista solución, tiene que pasar que $\frac{n\lambda}{2d} < 1$, entonces $\lambda < 2d$.

Laue decía que tenía un punto brillante si \vec{k} coincide con alguno de los puntos de la RR. Bragg enuncia una condición entre el ángulo y λ . Estos planos los elegimos nosotros, pero también vale para otros. Por lo tanto voy a tener patrones de interferencia para cada familia de planos.

3.5 Equivalencia entre las formulaciones de Laue y Bragg

Partimos de la condición de Laue: Sea $\vec{K} \equiv \vec{k'} - \vec{k}$, tengo picos de difracción si $\vec{K} \in \text{RR}$. Hagamos un diagrama para ubicarnos:



Figure 3.4: Equivalencia entre Bragg y Laue

Supongamos entonces que se cumple Laue, y se
a \vec{K}_0 el vector más corto colineal
a $\vec{K},$ entonces

$$\vec{K} = n\vec{K}_0 \tag{3.14}$$

Recordemos la ecuación que me relacionaba las familias de planos cristalinos con los vectores de la RR:

$$\vec{K}_0 \frac{2\pi}{d} \tag{3.15}$$

Sí y sólo si d es la separación entre dos planos paralelos. Podemos reescribir la ecuación (3.14):

$$\vec{K} = n \frac{2\pi}{d} \tag{3.16}$$

Por otro lado, se puede ver en la figura (3.4) que $2|\vec{k}|\sin\theta = |\vec{K}|$ Uniendo ambas expresiones, obtenemos:

$$2|\vec{k}|\sin\theta = n\frac{2\pi}{d} \tag{3.17}$$

Usando que $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ nos queda,

$$\frac{2}{\lambda}\sin\theta = \frac{n}{d} \quad \Rightarrow 2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.18}$$

Que es nada menos que la condición de Bragg.

Tengamos en cuenta que la condición de Bragg se tiene que aplicar a todas las familias de planos.

3.6 Factor de Estructura

Hicimos todas estas formulaciones suponiendo que la red en cuestión era una RB. No sabemos qué ocurre cuando en una celda unidad tenemos varios elementos. De eso se encarga el factor de estructura. Es decir, se vá a estudiar una red que sea RB + base.

Habíamos obtenido que $I(\vec{K}) \propto |\hat{\rho}(\vec{K})|^2$. Vamos a trabajar un poco sobre esto porque acá se va a reflejar lo que tengamos en la celda unidad.

Recordemos que

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \hat{\rho}(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \Leftrightarrow \hat{\rho}(\vec{K}) = \int_{solido} dr^3 \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$
(3.19)

En principio tengo que integrar sobre todo el sólido, pero podemos aprovechar la periodicidad de $\rho(\vec{r})$:

$$\widehat{\rho}(\vec{K}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{R} \in RB} \int_{V_{celda}} dr^3 \rho(\vec{r} + \vec{R}) e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})}$$
(3.20)

Es decir que estamos evaluando a $\rho(\vec{r})$ alrededor de un punto de la celda unidad. Usando ahora la periodicidad de $\rho(\vec{r})$ y el hecho que $e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$ tenemos que (3.20) se reduce a

$$\widehat{\rho}(\vec{K}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{K} \in RB} \int_{V_{celda}} dr^3 \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$
(3.21)

Suponemos un número N_c de celdas, entonces

$$\widehat{\rho}(\vec{K}) = \frac{1}{V} N_c \sum_{\vec{K} \in RB} \int_{V_{celda}} dr^3 \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}}$$
(3.22)

Donde
$$N_c = \frac{\text{Volumen Total}}{\text{Volumen de celda unidad}}$$
. Entonces,
 $\widehat{\rho}(\vec{K}) = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} dr^3 \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$
(3.23)

Lo que queremos hacer ahora es mirar dentro de la celda unidad. Podemos suponer que dentro de ella tenemos diferentes átomos.



Figure 3.5: Celda unidad con varios átomos disferentes dentro

Si denotamos a cada átomo con α , entonces \vec{r}_{α} es la posición de dicho átomo dentro de la celda unidad. Sea \vec{r}' tal que mide el entorno al átomo, escribimos $\vec{r} = \vec{r}_{\alpha} + \vec{r}'$. Por lo tanto,

$$\widehat{\rho}(\vec{K}) = \frac{1}{V_c} \sum_{\alpha} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_{\alpha}} \int_{\text{átomo } \alpha} dr'^3 \rho_{\alpha}(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'}$$
(3.24)

Donde

$$f_{\alpha} = \int_{\text{átomo } \alpha} dr'^3 \rho_{\alpha}(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'}$$
(3.25)

se denomina *factor de scattering atómico*. Por lo tanto, el factor de estructura viene dado por

$$\sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_{\alpha}} = S_{\vec{K}}$$
(3.26)

 f_{α} tiene la interferencia de las señales producidas por cada uno de los átomos. Al sumar todos los α , tendremos la interferencia de todos.

Veamos un ejemplo cualitativo para demostrar esta idea.

Ejemplo Escribamos a una red BCC como una SC + base:

$$BCC = SC + \{\vec{0}; \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$$

De la SC obtendremos una RR que es una SC. Lo que ocurre es que esta base me vá a sacar puntos alternados, obteniendo finalmente una FCC. Es decir, tengo una SC + *extinciones*.

Chapter 4

Segunda Cuantización

La idea ahora es ver gas de electrones, que es un modelo sencillo del metal. En la práctica se verá com más detalle todo lo del gas de electrones. Inspirado en esto, veremos lo que se llama *Segunda Cuantización*.

Es una forma de escribir la cuántica con muchas partículas (partículas idénticas).

Hay dos tipos de partículas: Fermiones y Bosones. Los fermiones tienen spin semi-entero, mientras que los bodones tienen spin entero.

Por el momento vamos a concentrarnos en los fermiones ya que nos interesan los electrones.

Este formalismo de segunda cuantización es muy parecido a la teoría de campos, con la única diferencia que esto es *no relativista*. Al ser no relativista, no se crean ni destruyen las partículas, entonces se trabaja con un número fijo de partículas.

Recordemos un par de ejemplos de un electrón.

4.1 Dos ejemplos de sistemas cuánticos de un electrón

4.1.1 Electrón libre

No hay un potencial que lo confina, entonces el Hamiltoniano tiene sólo la parte cinética:

$$H = \frac{p^2}{2m} \tag{4.1}$$

El operador \vec{p} viene dado por:

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \tag{4.2}$$

Con estas dos ecuaciones escribiremos al Hamiltoniano como,

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \tag{4.3}$$

• Los autoestados del Hamiltoniano los caracterizo con un número cuántico ky era:

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{4.4}$$

Siendo ésta la función de una onda plana, donde se divide por \sqrt{V} como normalización para que sea de cuadrado integrable (lo pongo en una caja. Si queremos que se parezca al caso infinito, lo ponemos en una caja con condiciones de contorno periódicas)

• Las autoenergías venian dadas por:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$
(4.5)

Podríamos haber agregado un potencial al hamiltoniano. En ese caso las funciones de onda hubieran sido senos y cosenos para satisfacer las condiciones de contorno.

4.1.2 Electrón en el átomo de Hidrógeno

Hay estados ligados y no ligados. Uno normalmente toma los estados ligados:

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{r} \Longrightarrow \ H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$
(4.6)

Con este modelo se trabaja en los átomos con más electrones.

• Los autoestados vienen dados por:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)\chi_{ms} \tag{4.7}$$
Donde se definen,

$$\chi \uparrow = \left(\begin{array}{c} 1\\0 \end{array}\right) \tag{4.8a}$$

$$\chi \downarrow = \left(\begin{array}{c} 0\\1\end{array}\right) \tag{4.8b}$$

• Las energías sólo dependen de n:

$$E_n = \tag{4.9a}$$

$$R_y = \tag{4.9b}$$

Me dán un potencial que afecta al electrón, escribo el hamiltoniano, resuelvo la ecuación de Shrödinger independiente del tiempo y saco los autoestados y las autoenergías.

Esta es la herramienta que necesito para poder describir el problema de muchos electrones.

Supongamos que en un potencial de la forma

$$V(\vec{r}) = -\frac{ze^2}{r} \tag{4.10}$$

En general me dán un $V(\vec{r})$ para mi fermión. Entonces me queda

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}) + V(\vec{r}) \tag{4.11}$$

De donde saco los autoestados y energías:

$$\{\phi_{\nu}(x); E_{\nu}\} \quad x = \{\vec{r}, s\}$$
(4.12)

Donde s es el spin, ν es un conjunto de números cuánticos (pueden ser n, l, m_s, \ldots) y se ordenan los orbitales de una forma convencional para trabajar más cómodos.

4.2 Muchos electrones

Cada orbital se asocia con un número $C_i \in \mathbb{N}$:

$$C_i \in \mathbb{N} \longrightarrow \text{orbitales ordenados}$$
(4.13)

Vamos a armar un determinante de Henckel del estado de muchos electrones. Lo que debería decir es en qué orbital está cada electrón. Lo expresamos con una tira de números que dice qué orbitales tiene un electrón: $C = (C_1, C_2, ..., C_N).$

Ahora que tengo los orbitales ocupados, con ellos construyo el determinante de Henckel:

$$\Phi_C(x_1, ..., x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{C_1}(x_1) & \dots & \phi_{C_1}(n_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{C_N}(x_1) & \dots & \phi_{C_N}(n_N) \end{vmatrix}$$
(4.14)

La antisimetrización quiere decir que las coordenadas de las partículas quedan igual si cambio el signo:

 $\Phi(x_1, ..., x_i, ..., x_j, ..., x_N) = -\Phi(x_1, ..., x_i, ..., x_j, ..., x_N)$, y esto lo logro con ese determinante. Veamos un ejemplo donde se aplica esto.

Dos electrones En una combinación donde tiene 2 orbitales ocupados: $C = C(c_1, c_2)$. Entonces,

$$\Phi_C(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{C_1}(x_1) \phi_{C_1}(x_2) - \phi_{C_2}(x_1) \phi_{C_2}(x_2) \right]$$
(4.15)

4.3 Operadores de creación y destrucción

$$\widehat{C}_k: H(N) \longrightarrow H(N-1)$$
 (4.16)

Donde k es un entero que se refiere a uno de los orbitales.

$$\widehat{C}_k^{\dagger}: H(N) \longrightarrow H(N+1) \tag{4.17}$$

Donde \widehat{C}_k^{\dagger} es el hermítico conjugado de \widehat{C}_k . Ve
amos cómo operan...

Tengo que definir como operan sobre una base. Tomamos una base para n fermiones: $\{\Phi_N(x_N)\}$. Son base del espacio de Hilbert para n electrones. Definimos entonces,

$$\widehat{C}_k \Phi(C_1, ..., C_N)(x_1, ..., x_N) = \begin{cases} 0 & \text{si}k \notin (C_1, ..., C_N) \\ (-1)^{j-1} \psi(C_1, ..., C_{j-1}, ..., C_N) & \text{si}k \in (C_1, ..., C_N) \\ (4.18) & (4.18) \end{cases}$$

Basicamente, si hay un orbital ocupado en ese lugar, lo corre. Si no hay nada, no pasa nada, dá cero.

Qiuero poder aplicárselo a cualquier función de onda que será una combinación lineal de determinantes de Henckel.

4.4 Función de Onda General de n electrones

$$\Psi(x_1, ..., x_N) = \sum_C a_C \Phi_C(x_1, ..., x_N)$$
(4.19)

Si aplico \widehat{C}_k , entra en la sumatoria por ser un operador lineal:

$$\widehat{C}_k \Psi(x_1, ..., x_N) = \sum_C a_C \widehat{C}_k \Phi_C(x_1, ..., x_N)$$
(4.20)

Veamos cómo opera el \widehat{C}^{\dagger} :

Intenta crear en el orbital k. Si ya hay uno en ese orbital, no puede agregar otro porque dos fermiones no se pueden ubicar en el mismo lugar. Si no hay nada, entonces ubica uno.

$$\widehat{C}^{\dagger}: H(N-1) \longrightarrow H(N) \tag{4.21}$$

Entonces,

$$\widehat{C}_{k}^{\dagger}\Phi(C_{1},...,C_{N}) = (-1)^{j-1}\psi(\widetilde{C}_{1},...,\widetilde{C}_{j-1},k,C_{j+1},...,\widetilde{C}_{N})$$
(4.22)

si hay j / $C_{j-1} < k < C_{j+1}$.

Hasta ahora hablamos del espacio de Hilbert y de saltar de uno a otro. Lo que vamos a hacer es *pegar* los espacios de Hilbert mediante un producto tensorial.

4.5 Espacio de Fock

Creamos un espacio de Hilbert único donde operan los operadores de creación y destrucción, sin saltar de un espacio a otro:

$$\widehat{f} \equiv \bigotimes_{N=0}^{\infty} H(N) \tag{4.23}$$

El producto interno de mismo espacio dá algo del mismo espacio. El producto interno de distinto espacio dá cero (son ortogonales).

Veamos una notación. En vez de notar los estados con la lista de C (orbitales ocupados), vamos a poner todos los estados, poniendo 1 donde está ocupado y cero donde no.

4.6 Representación de estados con números de ocupación

Hasta ahora teníamos determinates $\longrightarrow C = (C_1, ..., C_N)$. la función de onda que veníamos escribiendo:

 $\Phi_C(x_1, ..., x_N) = \langle x_1 ... x_N | C \rangle.$

Al ket $|C\rangle$ lo puedo escribir y pensar como

$$|C\rangle \equiv |n_1...n_i...\rangle \operatorname{con} \begin{cases} n_i = 0 & \text{si } i \notin (C_1...C_N) \\ n_i = 1 & \text{si está ocupado} \end{cases}$$
(4.24)

Tengo tantos n_i como partícula única haya.

Si estoy trabajando con el spin nada más, hay dos spin, entonces tengo sólo dos casilleros.

Si estoy trabajando con el hidrógeno, hay infinitos.

Una ventaja de esta notación es que me permite ver cómo opera el operador de creación o destrucción. Para ver esto, hagamos un ejemplo. Vamos a destruir una partícula en el orbital k de un estado que escribimos como $|n_1...n_k...\rangle$:

$$\widehat{C}_k | n_1 \dots n_k \dots \rangle = \begin{cases} (-1)^{\sum_{i=1}^{k-1} n_i} | n_1 \dots 0_k \dots \rangle & \text{si } n_k = 1 \\ 0 & \text{si } n_k = 0 \end{cases}$$
(4.25)

Llamamos $\Theta_k = (-1)^{\sum_{i=1}^{k-1} n_i}$, entonces

$$\widehat{C}_k |n_1 \dots n_k \dots \rangle = \Theta_k n_k |n_1 \dots 0_k \dots \rangle \tag{4.26}$$

El n_k que agregamos a la ecuación me *filtra* las dos partes de la llave. Si $n_k = 0$, me dá cero y si $n_k = 1$ me dá lo que quiero.

Análogamente,

$$\widehat{C}_{k}^{\dagger}|n_{1}...n_{k}...\rangle = \Theta_{k}(1-n_{k})|n_{1}...1_{k}...\rangle$$
(4.27)

4.7 Estado de vacío

Supongamos un estado que tiene un electrón en el orbital k, y le aplicamos un oeprador:

$$\hat{C}_{k}|0...0, 1_{k}, 0...\rangle = |\text{vac}(o)\rangle = |0\rangle$$

$$\Rightarrow \hat{C}_{k}|0\rangle = 0$$
(4.28)

Podemos escribir un *Slaker* general (estado de N partículas):

$$|C_1...C_N\rangle = \widehat{C}_{C_1}^{\dagger}...\widehat{C}_{C_N}^{\dagger}|0\rangle \tag{4.29}$$

Estos operadores de creación o destrucción tienen relaciones de conmutación o anticonmutación especiales.

4.8 Relaciones de (anti)conmutación

$$[A, B] = AB - BA \longrightarrow \text{conmutador} \tag{4.30a}$$

$$\{A, B\} = AB + BA \longrightarrow \text{anticonmutador}$$
(4.30b)

Los operadores \widehat{C} y \widehat{C}^{\dagger} conmutan para los bosones y anticonmutan para los fermiones (en particular para los electrones, que es lo que estamos estudiando):

$$\{\widehat{C}_l, \widehat{C}_k\} = 0 \tag{4.31a}$$

$$\{\widehat{C}_l^{\dagger}, \widehat{C}_k^{\dagger}\} = 0 \tag{4.31b}$$

$$\{\widehat{C}_l^{\dagger}, \widehat{C}_k\} = \delta_{lk} \tag{4.31c}$$

Demostremos algunas de estas relaciones:

• $\{\widehat{C}_l, \widehat{C}_k\} = 0$ Apliquémos
le esta combinación a un estado general:

$$\widehat{C}_k \widehat{C}_l | n_1 \dots n_k \dots n_l \dots \rangle = \widehat{C}_k \Theta_l n_l | n_1 \dots n_k \dots 0_l \dots \rangle$$
(4.32)

Donde supusimos arbitrariamente que l > k. Entonces,

$$\widehat{C}_k \widehat{C}_l | n_1 \dots n_k \dots n_l \dots \rangle = \Theta_l \Theta_k n_l n_k | n_1 \dots 0_k \dots 0_l \dots \rangle$$
(4.33)

Por otro lado,

$$\widehat{C}_l \widehat{C}_k | n_1 \dots n_k \dots n_l \dots \rangle = \widehat{C}_l \Theta_k n_k | n_1 \dots 0_k \dots n_l \dots \rangle$$
(4.34)

Cuando vaya a aplicar el \hat{C}_l , ahora en el estado hay un cero donde antes había algo, entonces cambió el signo acumulativo de $(-1)^{\sum n_i}$, entonces aparece un signo menos.

$$\widehat{C}_l \widehat{C}_k | n_1 \dots n_k \dots n_l \dots \rangle = -\Theta_l \Theta_k n_l n_k | n_1 \dots 0_k \dots 0_l \dots \rangle$$
(4.35)

Uniendo ambas expresiones:

$$(\widehat{C}_k\widehat{C}_l + \widehat{C}_l\widehat{C}_k)|n_i...n_k...n_l...\rangle = 0$$
(4.36)

• $\{\widehat{C}_l^{\dagger}, \widehat{C}_k\} = \delta_{lk}$

Vamos a demostrar el caso cuando l = k. Es decir, queremos llegar a que $\{\widehat{C}_l^{\dagger}, \widehat{C}_k\} = 1$.

$$\widehat{C}_k \widehat{C}_k^{\dagger} | n_1 \dots n_k \dots \rangle = \widehat{C}_k \Theta_k (1 - n_k) | n_1 \dots 1_k \dots \rangle$$
$$= \Theta_k \Theta_k (1 - n_k) n_k | n_1 \dots 0_k \dots \rangle$$

Uso que $n_k = 1$ porque está ocupado

$$=\Theta_k\Theta_k(1-n_k)|n_1...0_k...\rangle$$
(4.37)

$$\widehat{C}_{k}^{\dagger}\widehat{C}_{k}|n_{1}...n_{k}...\rangle = \Theta_{k}n_{k}\widehat{C}_{k}|n_{1}...0_{k}...\rangle$$

$$= \Theta_{k}\Theta_{k}n_{k}(1-0)|n_{1}...1_{k}...\rangle$$
(4.38)

Como $\Theta_k \Theta_k = 1$ porque a lo sumo cada Θ_k me agrega un (-1), pero está al cuadrado. Entonces,

$$(\widehat{C}_k^{\dagger}\widehat{C}_k + \widehat{C}_k\widehat{C}_k^{\dagger})|n_1...n_k...\rangle = (1 - n_k)|n_1...0_k\rangle + n_k|n_1...1_k...\rangle \quad (4.39)$$

Entonces,

$$(\widehat{C}_k^{\dagger}\widehat{C}_k + \widehat{C}_k\widehat{C}_k^{\dagger})|n_1...n_k...\rangle = \begin{cases} |n_1...0_k...\rangle & \sin_k = 0\\ |n_1...1_k...\rangle & \sin_k = 1 \end{cases}$$
(4.40)

Por lo tanto,

$$(\widehat{C}_k^{\dagger}\widehat{C}_k + \widehat{C}_k\widehat{C}_k^{\dagger})|n_1...n_k...\rangle = |n_1...n_k...\rangle$$
(4.41)

Entonces, $\{\widehat{C}_l^{\dagger}, \widehat{C}_k\} = 1.$

Por lo que vimos, la combinación de operadores $\widehat{C}_k^{\dagger} \widehat{C}_k$ lo puedo tomar como un operador que llamaremos operador *número de ocupación*.

4.9 Operador número de ocupación (del orbital k)

Definimos al operador como: $\hat{n}_k \equiv \hat{C}_k^{\dagger} \hat{C}_k$ Entonces,

$$\widehat{C}_{k}^{\dagger}\widehat{C}_{k}|n_{1}...n_{k}...\rangle = \widehat{n}_{k}|n_{1}...n_{k}...\rangle = n_{k}|n_{1}...n_{k}...\rangle$$

$$(4.42)$$

Entonces $|n_1...n_k...\rangle$ son los auto
estados de \widehat{n}_k y n_k sus autovalores. Sabiendo todo
esto, podemos definir

$$\widehat{N}_k \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \widehat{n}_k \tag{4.43}$$

como el operador *número total de partículas*. De tal forma que, por ejemplo,

$$\hat{N}|010100...\rangle = 2|010100...\rangle$$
$$\hat{N}|n_1n_2...\rangle = \left(\sum_{k=1}^{\infty} \hat{n}_k\right)|n_1n_2...\rangle$$
$$= \sum_{k=1}^{\infty} \hat{n}_k|n_1n_2...\rangle$$
$$= \sum_{k=1}^{\infty} n_k|n_1n_2...\rangle$$
$$= \left(\sum_{k=1}^{\infty} n_k\right)|n_1n_2...\rangle$$
$$= N|n_1n_2...\rangle$$

Si ahora hacemos un estado que es una combinación lineal y me pregunto por la ocupación de un dado orbital...

4.10 En general: Ocupación de un orbital

Supongamos que tengo un estado $|\psi\rangle$ tal que,

$$|\psi\rangle = \sum_{C} a_{C} |\phi_{C}\rangle \qquad C = (C_{1}...C_{N})$$
(4.44)

Entonces, el valor medio del número de ocupación del orbital l en el estado $|\psi\rangle$:

$$\langle \psi | \hat{n}_l | \psi \rangle = \left(\sum_{C'} a_{C'}^* \langle \phi_{C'} | \right) \hat{n}_l \left(\sum_C a_C | \phi_C \rangle \right)$$

$$= \sum_{C,C'} a_{C'}^* a_C \langle \phi_{C'} | \hat{n}_l | \phi_C \rangle$$

$$(4.45)$$

Usemos la siguiente notación: $\hat{n}_l |\phi_C\rangle = n_l^{(C)} |\phi_C\rangle$, entonces

$$\langle \phi_C | \hat{n}_l | \phi \rangle = \sum_{C,C'} a_{C'}^* a_C n_l^{(C)} \langle \phi_{C'} | \phi_C \rangle \tag{4.46}$$

Ahora bien, $\langle \phi_{C'} | \phi_C \rangle = \delta_{C'C}$ porque los determinantes de Henckel son base del espacio de Fourier de ondas aptas para fermiones.

Entonces,

$$\langle \phi | \hat{n}_l | \phi \rangle = \sum_C |a_C|^2 n_l^{(C)} \qquad 0 \le \langle \hat{n}_l \rangle \le 1 \tag{4.47}$$

Donde $n_l^{(C)}$ puede tomar valores entre 0 y 1 (para fermiones). Valía 0 ó 1 cuando tenía un estado ψ nada más. Ahora tengo una combinación lineal, por lo que los valores que tomará serán entre 0 y 1.

Hay muchos otros operadores de los cuales necesitamos su expresión. Veamos algunos de los más importantes.

4.11 Operadores en segunda cuantización

Queremos ver cómo actuar sobre los estados espaciados como $\hat{0}|n_1n_2...\rangle$. Hay operadores de 1 ó 2 partículas. Se separan porque en dos partículas tengo interacciones.

4.11.1 Operadores de 1 partícula

Por ejemplo, veamos el Hamiltoniano de una partícula: $\hat{h}(x_i)$, donde x_i denota la posición de la partícula *i*. Cada partícula tiene su \hat{h} entonces (en primera cuantización),

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^{N} \widehat{h}(x_i) \tag{4.48}$$

Donde \widehat{H} es el hamiltoniano del sistema de partículas. En segunda cuantización se escribe como

$$\widehat{H} = \sum_{i,j}^{\infty} \langle i | \widehat{h} | j \rangle \widehat{C}_i^{\dagger} \widehat{C}_j \tag{4.49}$$

Donde la suma es sobre los orbitales. Vamos a relacionar esto con el operador \widehat{N} después.

 $\langle i|\hat{h}|j\rangle$ es el elemento de matriz y es:

$$\int dr^3 \phi_i^*(\vec{r}) \hat{h}(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \tag{4.50}$$

4.11.2 Operadores de 2 partículas

Acá es donde se justifica el formalismo de segunda cuantización.

$$\widehat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N} \widehat{v}(x_i, x_j)$$
(4.51)

Donde $\widehat{v}(x_i,x_j)$ es la interacción, y la suma es sobre partículas. En segunda cuantización tenemos que

$$\widehat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^{\infty} \langle ij|v|kl \rangle \widehat{C}_i^{\dagger} \widehat{C}_j^{\dagger} \widehat{C}_l \widehat{C}_k$$
(4.52)

Donde la suma acá es sobre orbitales. Notar que para fermiones, invertimos los operadores $\hat{C}_l \hat{C}_k$. Este elemento de matriz es

$$\langle ij|v|kl\rangle = \int dr^3 dr'^3 \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') v(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) \phi_l(\vec{r})$$
(4.53)

Veamos un ejemplo.

Sistema con invariancia traslacional (gas de electrones) Tenemos, para un gas de electrones, que su función de onda la podemos escribir como

$$\phi_{\vec{k},\sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \chi_{\sigma}(s) \tag{4.54}$$

Donde tenemos la exponencial para la parte espacial, la χ_{σ} para describir el spin y $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x n_y n_z)$. Los espinores son:

$$\chi_{+} = \left(\begin{array}{c} 1\\0\end{array}\right) \tag{4.55a}$$

$$\chi_{-} = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix} \tag{4.55b}$$

Donde χ_+ es para spin UP y χ_- es para spin DOWN. Entonces,

$$\chi_{+}(s) = \begin{cases} 1 & s = \frac{1}{2} \\ 0 & s = -\frac{1}{2} \end{cases}$$
(4.56a)
$$\chi_{-}(s) = \begin{cases} 0 & s = \frac{1}{2} \\ 1 & s = -\frac{1}{2} \end{cases}$$
(4.56b)

Verifiquemos ortonormalidad de los orbitales $|\vec{k}\sigma\rangle$:

$$\langle \vec{k}' \sigma' | \vec{k} \sigma \rangle = \int dx \phi^*_{\vec{k}' \sigma'}(x) \phi_{\vec{k} \sigma}(x)$$

$$= \frac{1}{V} \int dr^3 e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \sum_s \chi^*_{\sigma'}(s) \chi_{\sigma}(s)$$

$$= \delta_{\vec{k}' \vec{k}} \delta_{\sigma' \sigma}$$

$$(4.57)$$

Esto es una buena base de partícula única. Describamos el operador de energía cinética con esta base.

Operador Energía Cinética La forma más general de un operador, como veníamos viendo es:

$$\widehat{O} = \sum_{ij} \langle i | \widehat{O} | j \rangle \widehat{C}_i^{\dagger} \widehat{C}_j \tag{4.58}$$

Como quiero usar la base que acabamos de ver, los ij corresponden a los $\vec{k}\sigma.$ Entonces,

$$\widehat{T} = \sum_{\vec{k}\sigma,\vec{k}'\sigma'} \langle \vec{k}'\sigma' | \frac{\widehat{p}^2}{2m} | \vec{k}\sigma \rangle \widehat{C}^{\dagger}_{\vec{k}'\sigma'} \widehat{C}_{\vec{k}\sigma}$$
(4.59)

Me faltaría hallar el elemento de matriz:

$$\langle \vec{k}'\sigma' | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \vec{k}\sigma \rangle = \sum_s \int dr^3 \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \chi^*_{\sigma'}(s) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}\right) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \chi_{\sigma}(s) \quad (4.60)$$

Entonces,

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}'\sigma' | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \vec{k}\sigma \rangle &= \frac{\hbar^2 k^2}{2mV} \int dr^3 e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \delta_{\sigma\sigma'} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2mV} \delta_{\vec{k}'\vec{k}} \delta_{\sigma'\sigma} \end{aligned}$$
(4.61)

Reemplazando en la expresión del operador de energía cinética, nos queda

$$\widehat{T} = \sum_{\vec{k}\sigma,\vec{k}'\sigma'} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \widehat{C}^{\dagger}_{\vec{k}'\sigma'} \widehat{C}_{\vec{k}\sigma}$$
(4.62)

Usando las δ y sumando sólo sobre $\vec{k}\sigma$:

$$\widehat{T} = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \widehat{C}^{\dagger}_{\vec{k}\sigma} \widehat{C}_{\vec{k}\sigma}$$
(4.63)

Me que da sobre estos índices nomás porque esta base que usamos está hecha por sus auto estados.

Chapter 5

Electrón Libre

Vamos a estudiar dos modelos que se propusieron para estudiar al electrón en en metal: Uno clásico y uno cuántico.

5.1 Modelo de Drude (Clásico)

La física del momento era clásica y se conocía la teoría cinética de los gases. Drude aplica estas teorías a los electrones.

Desprecia la interacción entre electrones y como primera aproximación, vá bien.

Suponía un modelo atómico como el que muestra la figura (5.1).

Figure 5.1: Átomo de Drude

En el centro se encuentra concentrada la carga positiva, formando un núcleo. Alrededor del núcleo una capa con electrones *core*, y en la parte más externa los electrones de valencia. Éstos últimos son los que serán estudiados. Los electrones de valencia (o también llamados electrones de conducción) forman un gas de electrones inmersos en una región de iones.

Drude planteó las siguientes hipótesis para resolver este problema:

- Los electrones se mueven libremente y sufren colisiones instantáneas (Ahora sabemos que esta no es una buena aproximación porque la interacción coulombiana no es instantánea. Más aún, es de largo alcance).
- Colisiones instantáneas con iones fijos y *grandes* en donde se produce un cambio abrupto de la velocidad.

- Hay un tiempo de relajación, ó tiempo de colisiones *τ*. También denominado tiempo libre medio. Basicamente es el tiempo promedio entre dos colisiones consecutivas.
- Supongo que cuando los electrones chocan, se termalizan y adquieren la temperatura del medio (de los iones). Emergen con direcciones completamente arbitrarias.

Con estas hipótesis en mente, podemos estudiar los distintos puntos del modelo de Drude.

5.1.1 Conductividad Eléctrica de un Metal

¿Qué es la conductividad eléctrica?

De la Ley de Ohm teníamos que V = IR de donde podíamos sacar que $\vec{E} = \rho \vec{j}$ ó, $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, donde $\sigma = \frac{1}{\rho}$ es la conductividad eléctrica (siendo ρ la resistividad).

Supongamos que tenemos un área A y quiero calcular \vec{j} a través de ella. Sea n la densidad de electrones, entonces:

$$\begin{split} &\delta \vec{q} = n \vec{v} dt A(-e) \quad \longrightarrow \quad \text{carga que atraviesa el área A en un } \delta t \\ &\Rightarrow \quad \vec{j} = \frac{\delta \vec{q}}{\delta t A} = -n e \vec{v} \end{split}$$

Supongamos ahora que se aplica un campo externo \vec{E} . Entonces la velocidad viene dada por:

$$\vec{v}_0 - e\frac{\vec{E}t}{m} \tag{5.1}$$

Donde \vec{v}_0 es la velocidad un instante antes de la colisión y el segundo término representa la velocidad un instante t después de la colisión.

Tomando un promedio (suponiendo \vec{E} constante), $\langle \vec{v}_0 \rangle = 0$, por lo que sobrevive sólo el segundo término. Entonces,

$$\vec{v}_{promedio} = -\frac{eE\tau}{m} \tag{5.2}$$

Por lo tanto, como $\vec{j} = -ne\vec{v}_{promedio}$

$$\vec{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right)\vec{E} \tag{5.3}$$

Que, mirando la ley de Ohm, vemos que

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{5.4}$$

Este τ jugaría el rol de una fricción que hace que se llegue a una velocidad límite $(\vec{v}_{[romedio}))$.

5.1.2 Camino Libre Medio

Hagamos algunas estimaciones de órdenes de magnitud para ver si dán los resultados con las hipótesis propuestas. Midendo σ ó ρ podemos obtener τ , y dá del orden entre 1 y 10 femptosegundos $(1fs = 10^{-15}seg)$.

Drude propone como velocidad del electrón antes del choque a $\vec{v}_0 = \sqrt{\frac{3K_BT}{m}}$ que, a temperatura ambiente dá $\vec{v}_0 \approx 1.2 \times 10^5 \frac{m}{s}$. Calculando el camino libre medio como $l = \vec{v}_0 \tau$, nos dá un camino libre medio entre 1 y 10 Å.

Vamos a ver más adelante que este camino libre medio es erróneo, porque la velocidad de los electrones en un metal no se puede caracterizar de esta forma.

Otra cosa que falla es que los electrones colisionen con los iones. No colisionan tan seguido. Vamos a ver que en realidad $l \approx 100 \mathring{A}$.

5.1.3 Otros resultados

Hay un resultado que relacionaba conductividad térmica con la eléctrica (Wiedmann l Franz, 1853): $\frac{K}{\sigma} \propto T$, siendo K la conductividad térmica.

Con Drude, se puede llegar a que

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{K_B}{e}\right)^2 T$$

Usando:

$$K = \frac{1}{3}v^{2}\tau C_{v}$$
$$C_{v} = \frac{3}{2}nk$$
$$\frac{1}{2}mv^{2} = \frac{3}{2}kT$$

La cuenta dá bien, pero en el camino se cometen 2 errores que se compensan:

 C_v es 100 veces más grande. $\frac{1}{2}mv^2$ es 100 veces más chica.

 É
on el modelo de Drude se obtiene una expresión para el coeficiente de Hall:

$$R_H = -\frac{1}{nec} \tag{5.5}$$

En primera aproximación es un buen resultado.

Modelo de Sommerfeld 5.2

Supongamos que los metales son como electrones no interactuantes. Vamos a hacer una descripción cuántica con distribución de Fermi-Dirac.

Suponemos que nuestro metal es una caja de lado L. Escribimos entonces la ecuación de Shrödinger para encontrar los autoestados y autoenergías:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) = e\psi(\vec{r}) \tag{5.6}$$

Podríamos suponer un potencial que se vá a infinito en los extremos. En vez de esto, impongo condiciones de contorno. Le pido que valga lo mismo en un extremo y el otro. Por lo tanto, para una partícula libre tenemos:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$
(5.7)

Donde $V = L^3$ es el volumen.

Si reemplazamos esto en la ecuación de Shrödinger, funciona bien. Apliquemos entonces las condiciones de contorno que proponíamos:

$$\psi(x + L) = \psi(x)$$
$$\psi(y + L) = \psi(y)$$
$$\psi(z + L) = \psi(z)$$

Por lo tanto, me dá condiciones sobre las k_i :

$$k_{z} = \frac{2\pi}{L} n_{x}$$
$$k_{y} = \frac{2\pi}{L} n_{y}$$
$$k_{z} = \frac{2\pi}{L} n_{z}$$

Donde $n_i \in \mathbb{Z}$.

Esta es una discretización cuasi contínua porque $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ es muy pequeño, ya que L es mucho mayor que el parámetro de la red a.

Hasta ahora vimos lo que pasaba si tenía un sólo electrón. Qué pasa si tengo varios?

Grafiquemos el espacio recíproco:



Figure 5.2: Espacio recíproco en 2D

El volumen en el espacio \vec{k} para rodeando a cada punto (en la imagen se muestra como un recuadro) es

$$\Omega = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \tag{5.8}$$

Quiero ver cuál es la densidad de estados útiles que tengo. La densidad de puntos (o densidad de estados) es:

$$\frac{1}{\Omega} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \tag{5.9}$$

Tengo entonces N electrones y los quiero ubicar en esa grilla. Empiezo con los de menor energía y voy aumentando. Cuando tengo T = 0, me queda determinada una región llamada esfera de Fermi:



Figure 5.3: Esfera de Fermi en 2D

Si $t \neq 0$ entonces los estados están parcialmente libres y la ocupación de un dado estado de energía E es:

$$f(E)\frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{K_BT}}+1}$$
(5.10)

Donde $\mu(T = 0) = E_F$ es el potencial químico. Si graficamos la distribución de Fermi (f(E)):



Figure 5.4: Distribución de Fermi

Veamos otra cosa más:

$$N = 2\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = 2\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \frac{\triangle k^3}{\triangle k^3}$$

Como es un cuasi contínuo, entonces

$$N = 2\frac{V}{8\pi^3} \int d\vec{k}^3 f(\vec{k})$$

$$= \frac{V}{4\pi^3} \int_0^{k_F} \Theta(\vec{k} - \vec{k_F}) k^2 d\vec{k} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= \frac{V}{\pi^2} \int_0^{K_F} dk k^2$$

$$= \frac{V}{3\pi^2} K_F^3$$

Por lo tanto,

$$N = \frac{V}{3\pi^2} K_F^3 \tag{5.11}$$

Usando que la densidad electrónica $n = \frac{N}{V}$, tenemos que

$$n = \frac{K_F^3}{3\pi^2} \tag{5.12}$$

Despejando K_F de la ecuación (5.12) y reemplazando en la expresión de la energía de la ecuación (5.7):

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}$$
(5.13)

Por otro lado, $K_B T_F = E_F$, entonces

$$T_F = \frac{E_F}{K_B} \tag{5.14}$$

Nos faltaría ver cuál es la energía de Fermi para un metal. En el Aschcrof-Mermin, página 38 se puede ver una tabla con valores para algunos metales.

5.2.1 Densidad de Estados

Queremos una densidad en función de la energía. La energía total viene dada por

$$U = 2\sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) f(\vec{k}, T)$$

La idea es usar la ecuación (5.13) para escribir f en función de E. Haciendo esto:

$$U = \int_0^\infty dEg(E)Ef(E,T)$$
(5.15)

es a lo que queremos llegar. Para se hacen los siguientes pasos:

- Pasar de la sumatoria a una integral, como ya hicimos antes.
- Escribir k como k(E).
- Pasar de dk a dE.

Para electrones libres tenemos que

$$g(E) = \frac{mv}{2\pi^2\hbar^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \propto \sqrt{E}$$
(5.16)

 $g(E)dE \equiv$ número de estados disponibles ó niveles de energía disponibles entre E y E + dE.

5.2.2 Estructura Electrónica

No alcanza ver al cristal como una caja ya que hay una estructura que afecta a los electrones.

El modelo de Sommerfeld pudo describir con éxito la dependencia lineal entre el calor específico y la temperatura, y la conductividad dinámica en metales.

Si estamos en una banda de energía para los electrones, todo funciona "bien" y lo vamos a describir con electrones libres (entonces la energía describe una parábola).

Hay otros fenómenos que dependen de que la energía no es parabólica, sino que hay otras bandas: transiciones ópticas. Tampoco se explica la existencia de otros elementos que no son metales (como aisladores y semiconductores). Ni se entiende el ferromagnetismo. No se puede explicar con un gas de electrones. Esto es porque el ferromagnetismo depende de la interacción entre electrones y eso es algo que no tenemos en cuenta en estos modelos.

Lo que vamos a hacer para mejorar el modelo es incluir a la red. Este es un problema de mecánica cuántica de muchos cuerpos. En la práctica uno siempre intenta reducir el problema a una partícula o a un problema de teoría de campo medio (que consiste en pensar al problema como un partícula que interactúa con un campo promediado generado por todas las otras).

Vamos a tratar un electrón en un potencial generado por una red. Vamos a trabajar con potenciales periódicos.

5.2.3 Teorema de Bloch

Sea un cristal con un hamiltoniano dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \tag{5.17}$$

Tal que $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$, con $\vec{R} \in R.B.$ Es decir, el potencial tiene la periodicidad de la red.

Por lo tanto, los autoestados ψ de H se pueden elegir de la siguiente manera:

$$H\psi = E\psi \tag{5.18a}$$

$$\Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{5.18b}$$

donde
$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$$

Ojo: Es falso suponer que si H tiene la simetría de la red que sus autoestados también lo sean. Los autoestados no necesariamente tienen la simetría de H.

Demostremos este teorema:

Vamos a pasar del espacio real al espacio recíproco. Como el potencial tiene la periodicidad de la red, puedo hacer su expansión Fourier sólo con los \vec{k} de la R.R.

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \qquad (\vec{G} \in \text{ RR})$$

También hagamos una expansión fourier para ψ . Como no tiene la misma periodicidad que la R.B. entonces tengo que hacer una expansión más general:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$
(5.19)

Donde \vec{K} no necesariamente pertenece a la R.R. En este caso, tenemos que \vec{k} es un semicontínuo con $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ (por eso pasé de la expresión general que era una integral a esta sumatoria)

Reemplazando (5.2.3) y (5.19) en (5.18b):

$$H\psi = E\psi \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi \\ \left[\sum_{\vec{K}} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} C_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{K}'\vec{G}} C_{\vec{K}'} V_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}'+\vec{G})\cdot\vec{r}} \right] = E \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

$$(5.20)$$

Donde cambié \vec{K} por $\vec{K'}$, ya que es un índice mudo. Llamemos ahora $\vec{K} = \vec{K'} + \vec{G}$ entonces $\vec{K'} = \vec{K} - \vec{G}$. Reemplazando esto en mi ecuación:

$$\sum_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 K^2}{2m} - E \right) C_{\vec{K}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{K}-\vec{G}} \right] = 0$$
(5.21)

Por ortogonalidad de las exponenciales, se puede ver que $[\ldots]=0,$ entonces

$$\left(\frac{\hbar^2 K^2}{2m} - E\right) C_{\vec{K}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{K}-\vec{G}} = 0$$
(5.22)

Esta es la ecuación de Shrödinger para los coeficientes de fourier de la función de onda. Es la ecuación de Shrödinger en el espacio recíproco. Antes nuestra incógnita era la función de onda, ahora lo son los coeficientes. Pasamos de una ecuación diferencial no lineal a un sistema de ecuaciones algebraicas, no locales (tengo $C_{\vec{K}}$ y $C_{\vec{K}-\vec{G}}$ en la misma ecuación. Están acopladas).

Los \vec{G} son discretos, pero infinitos. Entonces tengo infinitas ecuaciones algebraicas. Teniendo ahora esta ecuación centrada en \vec{K} , también la podemos escribir centrada en $\vec{K} - \vec{G}$:

$$\left(\frac{\hbar^2 (\vec{K} - \vec{G}')^2}{2m} - E\right) C_{\vec{K} - \vec{G}'} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{K} - \vec{G}' - \vec{G}} = 0$$
(5.23)

Podemos plantear para esto para todo el resto y finalmente tendré un sistema de ecuaciones que puedo representar en forma matricial:

$$\overline{\overline{M}} \begin{pmatrix} C_{\vec{K}-\vec{0}} \\ C_{\vec{K}-\vec{G}'} \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_{\vec{K}-\vec{0}} \\ C_{\vec{K}-\vec{G}'} \\ \vdots \end{pmatrix}$$
(5.24)

 $\overline{\overline{M}}$ es una matriz donde $\frac{\hbar^2(\vec{K}-\vec{G'})}{2m}$ está en la diagonal y la sumatoria sobre \vec{G} en todo el resto.

Supongamos que con algún cristerio decidimos tomar M vectores de la R.R., entonces tengo una matriz de M x M y tengo M autovalores y M autovectores $\vec{v}_n = (C_{\vec{K}}, C_{\vec{K}-\vec{G}}, ...)$, donde n = 1, 2, ..., M $(M \approx \infty)$.

Si me armo una expansión con los coeficientes obtenidos, entonces tengo una solución de la ecuación de Shrödinger:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{K}-\vec{G}} e^{i(\vec{K}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\vec{G} \in \text{ R.R.})$$
(5.25)

Veamos que esta expresión satisface el teorema de Bloch:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{K}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$
(5.26)

Si llamamos

$$u_{\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{K}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

Llegamos a que cumple con Bloch, con lo cual queda finalizada la demostración del teorema.

Ahora bien, ¿cuáles son los números cuánticos de este problema?: n, K El número permitido de K es $K = \frac{L}{a} = \frac{Na}{a} = N$. Entonces, $\psi_{n,\vec{K}}(\vec{r}); E_{n\vec{K}}$

Podemos decir algo sobre las energías si graficamos E vs. K:



Figure 5.5: Bandas de Energía. Para cada valor fijo de K tengo N curvas. Tengo una curva para cada n.

A estas curvas se las llama "bandas de energía". Lo que ocurre es que $E_n(\vec{K})$ es periódica en \vec{K} entonces celda a celda las bandas se repiten, entonces me puedo quedar con la primera zona de Brillouin.

El índice K se denomina "momento cristalino "y no es exactamente igual al momento de la cuántica:

$$\widehat{\vec{p}}e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = \hbar\vec{K}e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

Es decir que $\hbar \vec{K}$ es autovalor de $\hat{\vec{p}}$. Si meto una función de Bloch, no dá que es autovalor ya que $\psi_{\vec{K}}$ no es autoestado de $\hat{\vec{p}}$.

5.2.4 Cálculo de Estructuras de bandas

Hay dos límites en los que se puede calcular analíticamente la etructura de bandas: Potencial débil (electrones cuasi libres) y tight-binding (enlaces fuertes)

Aproximación de enlaces fuertes (tight-binding)

Vamos a suponer que los iones atraen mucho a los electrones, entonces tengo un potencial fuerte alrededor de cada ión, localizando al electrón.

Si todos los átomos son idénticos, y la distancia entre ellos es *chica*, entonces los estados de los electrones se van a superponer.

la solución aproximada es suponer una combinación lineal de cada estado. Esta aproxomación es en una base no completa.

Hagamos las cuentas...

Tenemos el hamiltoniano que vé el electrón como

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} V_A(\vec{r} - \vec{R}) \quad \vec{R} \in \text{ R.B.}$$
(5.27)

Decidimos escribir al potencial de esta manera para centrarlo en cada sitio de la R.B. Ahora de esta expresión, separemos un sitio:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_A(\vec{r} - \vec{R}_0) + \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}_0} V_A(\vec{r} - \vec{R}) \quad \vec{R} \in \text{ R.B.}$$
(5.28)

Nuestra herramienta de trabajo van a ser los orbitales atómicos. Partimos de orbitales atómicos:

$$H_A(\vec{R})|\vec{R},n\rangle = \epsilon_n|\vec{R},n\rangle$$

 H_A representa el hamiltoniano atómico (que vamos a superponer para representar a la red), \vec{R} representa el sitio de la red y n el orbital. Y además, $\langle \vec{r} | \vec{R}, n \rangle = \phi_n (\vec{r} - \vec{R}).$

Proponemos ahora una solución que cumpla con las hipótesis recién planteadas:

$$|\vec{k}\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}\rangle \tag{5.29}$$

Donde $|\vec{R}\rangle = \sum_{n} b_n |\vec{R}, n\rangle$ es una combinación lineal de orbitales atómicos en el sitio \vec{R} y $|\vec{k}\rangle$ es una combinación lineal de los estados $|\vec{R}\rangle$.

Si uno pone coeficientes desconocidos entonces no estaríamos proponiendo nada. Para el $|\vec{k}\rangle$ pusimos exponenciales como coeficientes.

Juantando ambas expresiones:

$$|\vec{k}\rangle = \sum_{\vec{R}} \sum_{n} b_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R},n\rangle$$
(5.30)

Quedan a determinar los coeficientes b_n . Al usar la sumatoria de $|\vec{R}\rangle$ estamos mejorando la aproximación, poniendo varios orbitales por sitio.

El tema está en encontrar los coeficientes b_n . Queremos resolver

$$H|\vec{k}\rangle = E(\vec{k})|\vec{k}\rangle \tag{5.31}$$

Teníamos la expresión para el hamiltoniano dado por la ecuación (5.28). Si llamamos

$$H_A(\vec{R}_0) = \frac{p^2}{2m} + V_A(\vec{r} - \vec{R}_0)$$

$$\triangle V = \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}_0} V_A(\vec{r} - \vec{R}) \longrightarrow \text{lo que difiere del potencial del átomo que estoy mirando}$$

Entonces,

$$H|\vec{k}\rangle = \left[H_A(\vec{R}_0) + \triangle V\right]|\vec{k}\rangle = E(\vec{k})|\vec{k}\rangle$$
(5.33)

Proyectamos la ecuación (5.33) sobre un bra $\langle \vec{R}_0, m |$:

$$\langle \vec{R}_0, m | H | \vec{k} \rangle = E(\vec{k}) \langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle$$

$$\langle \vec{R}_0, m | [H_A(\vec{R}_0) + \triangle V] | \vec{k} \rangle = E(\vec{k}) \langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle$$

$$\langle \vec{R}_0, m | H_A(\vec{R}_0) | \vec{k} \rangle + \langle \vec{R}_0, m | \triangle V | \vec{k} \rangle = E(\vec{k}) \langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle$$

Como $\langle \vec{R}_0, m |$ es un autoestado de $H_A(\vec{R}_0)$ (es decir, $\langle \vec{R}_0, m | H_A(\vec{R}_0) = \langle \vec{R}_0, m | \epsilon_m \rangle$:

$$\epsilon_m \langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle + \langle \vec{R}_0, m | \bigtriangleup V | \vec{k} \rangle = E(\vec{k}) \langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle$$

Entonces,

$$\left(E(\vec{k}) - \epsilon_m\right) \langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle = \langle \vec{R}_0, m | \bigtriangleup V | \vec{k} \rangle$$
(5.34)

Veamos cuánto vale $\langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle$:

$$\langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle = \sum_{\vec{R}, n} b_n e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{R}_0, m | \vec{R}, n \rangle$$

Separamos de la suma al estado \vec{R}_0 :

$$\langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle = \sum_n b_n e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_0} \langle \vec{R}_0, m | \vec{R}_0, n \rangle + \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}_0, n} b_n e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{R}_0, m | \vec{R}_n \rangle$$

En el primer término me queda un ensanguchado dos orbitales del mismo ion y son ortogonales entre sí, entonces $\langle \vec{R}_0, m | \vec{R}_0, n \rangle = \delta_{nm}$.

Por otro lado, en el segundo término tengo un elemento de matriz $\langle \vec{R}_0, m | \vec{R}, n \rangle$ que es "chico" porque estamos en un régimen en el que los orbitales se tocan poco, entonces $\langle \vec{R}_0, m | \vec{R}, n \rangle \approx 0$ (Recordemos que $\langle \vec{R}_0, m | \vec{R}, n \rangle$ es una integral del overlap).

Teniendo estas cosas en consideración, me queda

$$\langle \vec{R}_0, m | \vec{k} \rangle = b_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0} \tag{5.35}$$

Por conveniencia matemática, puedo tomar $\vec{R}_0 = 0$ (así lo toma el Ashcroft). Ahora analicemos el término que contiene a ΔV :

$$\langle \vec{R}_0, m | \bigtriangleup V | \vec{k} \rangle = \sum_{\vec{R}, n} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} b_n \langle \vec{R}_0, m | \bigtriangleup V | \vec{R}, n \rangle$$

Nuevamente separamos al estado \vec{R}_0 de la suma:

$$\langle \vec{R}_0, m | \triangle V | \vec{k} \rangle = \sum_n b_n e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_0} \langle \vec{R}_0, m | \triangle V | \vec{R}_0, n \rangle + \sum_{\vec{k} \neq \vec{R}_0, n} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} b_n \langle \vec{R}_0, m | \triangle V | \vec{R}, n \rangle$$

Tomando $\vec{R}_0 = 0$ y reemplazando en la ecuación (5.34):

$$\left(E(\vec{k}) - \epsilon_m\right)b_m \approx \sum_n b_n \langle \vec{R}_0, m | \bigtriangleup V | \vec{R}_0, n \rangle + \sum_{\vec{k} \neq \vec{R}_0, n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} b_n \langle \vec{R}_0, m | \bigtriangleup V | \vec{R}, n \rangle$$

Para continuar necesitamos la información concreta de ΔV . El b_n tiene la información de la estructura cristalina. Para hallarlo me queda un problema algebraico. Busco los autovectores \vec{v} para un dado $E(\vec{k})$ tal que

$$\vec{v}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_M \end{pmatrix}$$

Donde M es el número de orbitales atómicos de mi base. Llamemos

$$-\beta_{nm} = \langle \vec{R}_0, m | \bigtriangleup V | \vec{R}_0, n \rangle \tag{5.36a}$$

$$-\gamma_{nm}(\vec{R}) = \langle \vec{R}_0, m | \bigtriangleup V | \vec{R}, n \rangle$$
(5.36b)

Donde β_{nm} es el efecto del resto del cristal para un dado átomo (porque tomo el potencial de todo *salvo* el potencial generado por el átomo en cuestión en $\vec{R} = \vec{R}_0$).

Veamos un caso simple para afianzar las ideas. Consideremos que tengo un solo orbital atómico, entonces no tengo suma sobre n. Llamemos al único orbital como n = m = 0, entonces

$$\left[E(\vec{k}) - \epsilon_0\right] b_0 = -\beta_{00} b_0 - b_0 \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}_0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \gamma_{00}(\vec{R})$$

Como tengo b_0 en todos los términos, lo simplifico quedándome

$$E(\vec{k}) - \epsilon_0 = -\beta_{00} - \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}_0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \gamma_{00}(\vec{R})$$
$$E(\vec{k}) = \epsilon_0 - \beta_{00} - \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}_0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \gamma_{00}(\vec{R})$$

Esta es la energía asociada al estado $|\vec{k}\rangle$.

Podemos ver que $E(\vec{k})$ depende de \vec{k} entonces es verda deramente una banda de energía que es lo que buscá bamos.

Supongamos ahora que tengo un orbital s
 con un cristal con cierta simetría, me sale entonces que
 $E(\vec{k})$ va como un coseno.

Ahora bien, ${}_{\dot{k}}|\vec{k}\rangle$ cumple con el teorema de Bloch? Es decir, si

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

O, lo que es lo mismo, ver si

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{R})$$

Se puede ver facilmente que sí lo cumple.

Nos faltaría ver cómo se calcula la suma que tiene al γ_{00} . Vamos a ver que uno suma sobre primeros vecinos nada más, lo cual simplifica las cosas.

Supongamos una interacción tal que $\gamma_{00} = t$ y que al graficar tenemos lo siguiente



Figure 5.6: Banda de energía para un caso donde $\gamma_{00} = t$

Se puede ver en este ejemplo que el ancho de banda depende de γ_{00} . Es decir, que el ancho de banda depende de cuánto se superpongan los estados.

Chapter 6

Dinámica de Redes

6.1 Vibraciones de Red: tratamiento clásico

De las propiedades de los sólidos, algunas dependen de los electrones y otras dependen de la red (en particular, de las vibraciones de la red). Por ejemplo, las propiedades térmicas y mecánicas, la superconductividad. Los electrones pueden exitar vibraciones de red y viceversa, entonces para que haya superconductividad es necesario que haya interacción con fonones.

Dentro de las propiedades térmicas tenemos el C_V , expansión térmica, conductividad térmica.

Hasta ahora estuvimos estudiando las redes estáticas. Ahora vamos a ver que eso no es tan real. Vamos a ver la parte dinámica de la red. Específicamente, vamos a estudiar pequeños apartamientos alrededor de la posición de equilibrio (de los iones). Vamos a desarrollar un formalismo para estudiar esto.

Sea $\vec{r_n}$ la posición de la celda n, $\vec{r_\alpha}$ la posición del ión α dentro de la celda y sea $\vec{S_\alpha}$ el desplazamiento del átomo α alrededor del punto de equilibrio. Suponemos que $|\vec{S_\alpha}| \ll |\vec{r_\alpha}|$.

Al tener pequeños desplazamientos, podemos tener un modelo armónico para la fuerza:

$$F = -k(x - x_0) \Rightarrow V = \frac{k}{2}(x - x_0)^2$$
 (6.1)

Esto es si tengo una sola partícula. Si tengo muchas partículas que interactúan entre sí (que puede ser entre primeros vecinos, o segundos, terceros, etc), entonces la energía total del sistema la puedo escribir como

$$\phi_T = \phi_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ m\beta j}} \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{m\beta j}} S_{n\alpha i} S_{m\beta j}$$
(6.2)

Se denomina a $\frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{m\beta j}} = \phi_{n\alpha i}^{m\beta j}$ constantes de acoplamiento. Sería el quivalente a la constante del resorte. Tengo entonces la fuerza en el átomo $n\alpha$ que sitne por el desplazamiento del otro átomo $m\beta$. Puedo especificar la dirección de la fuerza y la dirección del desplazamiento del otro átomo. Eso se denota con los índices i y j. Entonces, la fuerza la podemos escribir como

$$F_{n\alpha i}^{m\beta j} = -\phi_{n\alpha i}^{m\beta j} S_{m\beta j} \tag{6.3}$$

Con esta expresión ya podemos desarrollar la teoría que vamos a usar. La fuerza total sobre $n\alpha$ en la dirección *i* la podemos escribir como

$$F_{n\alpha i} = -\sum_{m\beta j} \phi_{n\alpha i}^{m\beta j} S_{m\beta j} \tag{6.4}$$

Como estamos en un modelo clásico, con Newton podemos escribir la ecuación de movimiento para ese átomo:

$$F_{n\alpha i} = M_{\alpha} \ddot{S}_{n\alpha i} \tag{6.5}$$

Si r es el número de átomos en la celda, N el número de celdas y d la dimensión en la que estamos trabajando, entonces tendremos $d \times r \times N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden.

El movimiento de todos esos grados de libertad es muy complejo. Pero vamos a ver que hay ciertos patrones típicos. SOn los modos normales del sistema. La ventaja es que el movimiento arbitrario lo podemos escirbir como una superposición de esos estados, entonces generaría una base.

Propongamos la siguiente solución:

$$S_{n\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} u_{\alpha i}(\vec{q}) e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$
(6.6)

Podemos pensar al sistema como una cuerda vibrante con perlas. Las perlas juegan el papel de las celdas primitivas. Dentro de cada celda tendré algo que no son vibraciones $(\vec{r_n})$.

Por otro lado, proponemos una amplitud $u_{\alpha i}(\vec{q})$ que no depende de \vec{r} . Notemos que al ponerle el índice α lo discretizo, celda por celda. Es decir, discrimina movimientos dentro de la celda.

Notemos también que ω es la misma para todas las celdas y para todos los movimientos dentro de la celda.

Tenemos que ver si esto que propusimos es o no solución. Dependerá de la relación entre ω y q que hallemos (relación de dispersión) reemplazando esta solución en mi ecuación de movimiento:

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\vec{q}) + \sum_{\beta j} \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \phi_{n\alpha i}^{m\beta j} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_m - \vec{r}_n)} u_{\beta j}(\vec{q}) = 0$$

Vamos a simplificar la ecuación para que sea más manejable. Si miramos la sumatoria sobre m vemos que para cuestiones prácticas podemos no tenerla en cuenta y llamarla $D_{\alpha i}^{\beta j}$, que no depende de m. La llamamos matriz dinámica. Es una matriz pequeña. Tiene como índices los átomos de la celda. Es una matriz de $r \cdot d \times r \cdot d$:

$$D_{n\alpha}^{\beta j} = \sum_{m} \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}M_{\beta}}} \phi_{n\alpha i}^{m\beta j} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_m - \vec{r}_n)}$$
(6.7)

La ecuación me queda entonces

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\vec{q}) + \sum_{\beta j} D^{\beta j}_{n\alpha} u_{\beta j}(\vec{q}) = 0$$
(6.8)

Podemos pensar a $u(\vec{q})$ como un vector con componentes u_{ni} y tenemos una matriz $\overline{\overline{D}}$ con componentes $D_{\alpha i}^{\beta j} = D_{\alpha i,\beta j}$. Entonces me queda un problema de autovalores:

$$\overline{\overline{D}}(\vec{q})\vec{u} = \omega^2 \vec{u} \tag{6.9}$$

Como $\overline{\overline{D}}$ depende de \vec{q} , tendré soluciones para cada valor de q, es decir, $\omega^2(\vec{q})$. Vamos a tener $r \cdot d$ soluciones para ω^2 . Encontramos estas soluciones buscando cuando no tenga solución trivial, es decir cuando

$$(\overline{D} - \omega^2 \mathscr{W}) = 0 \tag{6.10}$$

Las soluciones obtenidas las llamo ramas. Si graficamos:



Figure 6.1: Relación de dispersión

Podemos plantear un ejemplo un poco idealizado: Una cadena lineal diatómica.



Figure 6.2: Red lineal diatómica

Suponemos todas las interacciones iguales (k) y son a primeros vecinos. Supongamos que el movimiento es sólo longitudinal (pero también podríamos suponer movimiento transversal). Construyamos la matriz dinámica. Para ello necesito escribir las constantes de acomplamiento. Por ejemplo, $\phi_{n,1}^{n-1,2} = -k$. Vá un menos porque de la expresión de la fuerza podemos ver que si el desplazamiento es positivo, la interacción tiene que ser negativa para que la fuerza sea positiva (porque fisicamente la propongo asi). Si escribimos todas las intearcciones:

$$\begin{split} \phi_{n,1}^{n-1,2} &= \phi_{n,1}^{n,2} = \phi_{n,2}^{n,1} = \phi_{n+1,1}^{n,2} = -k \\ \phi_{n,1}^{n,1} &= \phi_{n,2}^{n,2} = 2k \\ \phi_{n-1,1}^{n,1} &= \phi_{n-1,2}^{n,2} = \phi_{n+1,1}^{n,1} = \phi_{n+1,2}^{n,2} = 0 \text{ (intearcción sólo a primeros vecinos)} \end{split}$$

Como estoy en 1D, no tengo los índices $i \ge j$. Me que da entonces una matriz de 2x2:

$$\overline{\overline{D}}(\vec{q}) = \begin{pmatrix} \frac{2k}{M_1} & -\frac{k}{\sqrt{M_1M_2}} \left(1 + e^{-iqa}\right) \\ -\frac{k}{\sqrt{M_1M_2}} \left(1 + e^{iqa}\right) & \frac{2k}{M_2} \end{pmatrix}$$
(6.11)

Con esta resolvemos la ecuación de autovalores y obtenemos

$$\omega^2(\vec{q}) = k \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \pm k \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)} \quad (6.12)$$

Me salen dos ramas. Vemos que como función de q es periódica con período $q = \frac{2\pi}{a}$ que es igual al módulo del vector primitivo de la red recíproca. Por lo tanto, los modos normales tienen la periodicidad de la red recíproca.

Nos quedarán dos ramas como las que vimos en la figura (6.1), donde la curva superior se denomina rama óptica (porque si el cristal es poco iónico, cuando aplico luz puedo exitar estos modos) y la inferior se denomina rama acústica (porque cerca del origen lo puedo aproximar a una relación lineal entre ω y q con pendiente C_S igual a la velocidad del sonido).

6.2 Cuantos de Vibración: fonones

La cantidad de grados de libertad (3rN) se tiene que manifestar en la cantidad de modos normales. Esperamos que haya 3rN modos.

Si el sistema es finito, recordemos que \vec{q} es cuasi-contínuo, entonces voy a tener 3rN modos.

Estos modos de vibración son independientes unos de otros una vez que hicimos armónicas a mis soluciones. Le puedo dar amplitud a un modo y sólo lo afecta a el. No intercambian energía unos con otros. Matemáticamente, son una base. Tomamos una aproximación a segundo orden donde el sistema se comporta como un oscilador armónico. Si tomamos más términos en el desarrollo de Taylor, aparecerán términos ue relacionen unos con otros y tendré un sistema de soluciones acoplados (anarmónicos).

Vamos a cuantificar este movimiento que ya describimos clasicamente. Vamos a pensar a cada modo como un oscilador armónico cuántico, entonces la amplitud no puede valer cualquier cosa. Le puedo dar distintos tipos de energías que me generan distintas amplitudes. Su energía va a estar cuantizada.

La frecuencia vendrá dada por $\omega(\vec{q})$ donde \vec{q} es el que identifica al modo. Las energías vienen dadas por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega(\vec{q}) \qquad (n = 0, 1, ...)$$
(6.13)

Si el modo está exitado, n es grande y decimos que tenemos muchos cuantos de vibración. n: número de cuantos de vibración (fonones).

Podemos pensar a los apartamientos como un campo: un valor asociado a cada punto del espacio. Lo que estamos haciendo es cuantificar ese campo.

6.3 Densidad de Estados

Si tenemos una red lineal con N sitios, podemos poner condiciones periódicas de contorno conectando la celda N+1 con la celda 1. Vimos que los modos de oscilación tienen la forma $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ entonces vamnos a pedir que

$$e^{iq(N+1)a} = e^{iqa}$$

Es decir, pido que los desplazamientos sean iguales. Entonces,

$$e^{iqNa} = 1 \Rightarrow qNa = 2\pi m \Rightarrow q = \frac{2\pi m}{Na}$$

Como Na es la longitud de la red (L):

$$q = \frac{2\pi m}{L} \tag{6.14}$$

Está discretizado, y el paso es $\triangle q = \frac{2\pi}{L}$.

Si miramos la relación de dispersión de la cadena lineal diatómica (por ejemplo) vemos que en la primera zona de Brillouin entran varios puntos de q. Particularmente, entran N puntos. Entonces podemos definir una densidad de estados en el espacio \vec{q} que es la inversa de Δq , y es igual a $\frac{V}{(2\pi)^3}$ en 3D. Densidad de estados es la densidad de puntos válidos en un volumen del

espacio recíproco. Dado un volumen Ω en el espacio recíproco, si quiero saber la cantidad de puntos dentro de ese volumen:

cantidad de puntos =
$$\frac{\Omega}{(\bigtriangleup q)^d} = \Omega \times \text{densidad de estados}$$

Si estoy tratando con electrones, además tengo que multiplicar por 2 porque en cada punto q tengo dos electrones, correspondientes a los spin up y down. Es decir, tengo dos puntos por cada estado q.

Lo que determina cuán exitado está un modo (en un sólido) es la temperatura. O sea, nos preguntamos cuántos fonones tengo dada una cierta temperatura.

Ahora bien, si queremos la densidad de estados en función de la energía (o en función de la frecuencia ω) necesitamos saber el número de estados que tengo en un intervalo de frecuencias $d\omega$:

$$Z(\omega)d\omega = \sum_{\vec{q} \ tq \ \vec{q} \in [\omega(\vec{q}); \omega + d\omega]} 1$$

Esta sumatoria es un conteo de valores \vec{q} tal que la frecuencia est entreá esos valores. $Z(\omega)$ es la densidad de estados.

Veamos esto graficamente:



Figure 6.3: Espacio recíproco

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} dq^3 = \text{cantidad de puntos dentro de esa superficie}$$
(6.15)

Al pasar de suma a integral, tuve que poner la densidad de estados en el espacio \vec{q} . La parte integral es un volumen en el pespacio \vec{q} .

Ahora hagamos un pequeño cambio matemático para hallar la expresión de $Z(\omega)d\omega$:
$$dq^{3} = dS_{\omega}dq_{\perp}$$

$$\Rightarrow d\omega = |\vec{\nabla}_{q}\omega|dq_{\perp}$$

$$\Rightarrow dq_{\perp} = \frac{dw}{|\vec{\nabla}_{q}\omega|}$$

Reemplazando,

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega = cte} dS_\omega \frac{d\omega}{|\vec{\nabla}_q \omega|}$$

$$\Rightarrow \frac{V d\omega}{(2\pi)^3} \int_{\omega = cte} \frac{dS_\omega}{|\vec{\nabla}_q \omega|} = Z(\omega) d\omega$$

$$\Rightarrow Z(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega = cte} \frac{dS_\omega}{|\vec{\nabla}_q \omega|}$$

(Falta un poco)

6.4 Energía térmica del oscilador armónico

Sea \vec{q} tal que $o\vec{mega}(\vec{q})$, que al cuantizar tenemos que $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ con $n = 0, 1, \dots$

Tenemos un ensamble de osciladores en equilibrio con baño térmico a temperatura T.

La probabilidad de encontrar un oscilador con cierta energía $E\propto e^{-\frac{E}{KT}}$ viene dada por:

$$P_n = Ce^{\frac{E_n}{KT}} \tag{6.16}$$

 ${\rm Con}\,\sum_{n=0}^\infty P_n=1.\,$ Es la distribución de Boltzman. La cons
ntante C se deduce usando que

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = C \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{KT}} = C e^{-\frac{\hbar\omega}{2KT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{KT}}$$
(6.17)

Si miramos la última sumatoria por separado:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{KT}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}} \right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

Es una geométrica entonces,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{KT}} = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}}$$

Por lo tanto,

$$1 = C \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2KT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}} \Rightarrow C = \frac{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}}{e^{-\frac{\hbar\omega}{2KT}}}$$

Nos queda entonces la distribución de Boltzman como:

$$P_n = \frac{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}}{e^{-\frac{\hbar\omega}{2KT}}} e^{-\frac{(n+1/2)\hbar\omega}{KT}}$$

Entonces,

$$P_n = \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}\right) e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}} \tag{6.18}$$

Ahora que tenemos la probabilidad de encontrar un electrón en un dado estado, podemos calcular la energía promedio $\epsilon(\omega, T)$:

$$\epsilon(\omega,T) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}\right) \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} (n+1/2) e^{-\frac{n\hbar\omega}{KT}}$$

Veamos una cuenta intermedia que nos vá a servir:

$$\frac{d}{dx}\left(\sum_{n=0}^{\infty}x^n\right) = \sum_{n=0}^{\infty}nx^{n-1}$$

Conozco la expresión de $\sum_{n=0}^{\infty} x^n$. Reemplazando tenemos que:

$$\epsilon(\omega, T) = \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1} + \frac{1}{2}\right)$$

Si recordamos que $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, y si tomamos el valor medio, la única variable ala que le hago el valor medio es n, entonces puedo identificar:

$$\langle n \rangle = \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}\right) \tag{6.19}$$

Donde $\langle n \rangle$ es la ocupación media del modo ω (Distribución de Bose).

Si la temperatura es alta, espero que el número de ocupación n sea alto, y efectivamente es lo que vemos de la expresión de $\langle n \rangle$. Si la temperatura es baja entonces $\langle n \rangle$ es muy chico, entonces no tengo fonones en el modo si $T \to 0$.

Si tuviera bosones que son partículas que existen independientes de la temperatura, entonces van a ocupar niveles de menor energía.

6.5 Calor específico

Hay dos modelos que lo describen. EL modelo de Einstein y el modelo de Debye.

Para calcularlo tenemos que tener la energía U(T), entonces $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\Big|_{V=cte}$. De lo que vimos podemos ver que

$$U(T) = \int_0^\infty Z(\omega)\epsilon(\omega, T)d\omega$$
(6.20)

6.5.1 Modelo de Einstein

El modelo de Einstein simplifica las cuentas suponiendo una única frecuencia. Es un modelo de fonones ópticos porque tengo una rama parecida a la óptica.



Figure 6.4: Modelo de Einstein

La energía térmica promedio para un modo ω es:

$$\epsilon(\omega, T) = \left(\langle n_T \rangle + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \tag{6.21}$$

Donde $\langle n_T \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}$. Entonces la energía térmica total de 3N modos de vibración es:

$$U = 3N\epsilon(\omega, T) \Rightarrow U = 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1} + \frac{1}{2}\right)$$

Derivamos para calcular C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\Big|_V = \dots = 3NK \left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1\right)^2}$$

Analicemos los dos límites de temperatura:

• Alta temperatura:

$$e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{KT}$$

Entonces,

$$C_V \approx 3NK$$

Que es el resultado clásico de energía cinética (Ley de Dulong Petit). Vió que llegaba al mismo resultado clásico así que confió en sus resultados.

• Baja temperatura:

$$C_V \approx 3NK \left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}} \xrightarrow{T \to 0} 0$$

En principio está bien que se vaya a cero, pero el problema es que se vá a cero demasiado rápido. Experimentalmente se ve que va a cero como T^3 .

6.5.2 Modelo de Debye

Se basa en el medio elástico isótropo que estudiamos antes: $\omega=c\;q$ Entonces,

$$\Rightarrow Z(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{1}{C_L^3} + \frac{2}{C_T^3}\right) \omega^2$$

Donde tengo un modo longitudinal (C_L) y dos modos transversales (C_T) . Volviendo a la expresión de la energía:

$$U(T) = \frac{1}{V} \int_0^\infty Z(\omega) \epsilon(\omega, T) d\omega$$

Entonces,

$$C_V(T) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{C_L^3} + \frac{2}{C_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 \frac{d\epsilon(\omega, T)}{dT} d\omega$$

Si tomamos un medio contínuo y elástico con una relación de dispersión lineal y tomamos la integral hasta infinito, no corresponde a la realidad de un cristal. Entonces ponemos un límite ω_D de modo que el número de modos no se nos vaya a infinito. Con poner el límite ω_D le pongo límite al cristal. Si tuviera una verdadera densidad de estados, ya tiene incluido la información del corte, que acá tuvimos que meter *artificialmente*.

¿Cómo elijo ese valor de ω_D ? La elijo tal que cuando integro sólo $Z(\omega)$ me dé la cantidad de estados que me tiene que dar:

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3rN$$

Llamemos (por comodidad y para no tener que arrastrarlo):

$$constante = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{C_L^3} + \frac{2}{C_T^3} \right)$$

Nos queda entonces que

$$C_V = 9\frac{N}{V}\frac{1}{\omega_D^3}\frac{d}{dT}\int_0^{\omega_D}\omega^2\epsilon(\omega,T)d\omega$$

Habíamos calculado

$$\epsilon(\omega,T) = \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

Entonces,

$$C_V = \frac{9N}{V} \frac{1}{\omega_D^3} \frac{d}{dT} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}$$

Habíamos definido una temperatura asociada a una energía (Temperatura de Debye): $\hbar\omega_D = KT_D$. Adimensionalizo haciendo un cambio de variable: $y = \frac{\hbar\omega}{KT}$, entonces

$$C_V = \frac{9N}{V} K \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy$$
(6.22)

Miremos los límites de temperatura para este caso. Si graficáramos, tendríamos algo de la siguiente forma:



Figure 6.5: Dependencia de la temperatura

• Temperatura alta: $T >> T_D$ entonces $KT >> \hbar\omega_D$ Entonces el límite de integración $\frac{T_D}{D} \ll 1$, entonces dentro de la integral tendré que $y \ll 1$ siempre. Por lo tanto puedo expandir la exponencial como:

$$e^y = 1 + y + \dots$$

Entonces,

$$\frac{y^4 e^y}{\left(e^y - 1\right)^2} \approx \frac{y^4}{(1 + y - 1)^2} = \frac{y^4}{y^2} = y^2$$

Metiendo en la ecuación (6.22):

$$\int_{0}^{\frac{T_{D}}{T}} y^{2} dy = \frac{y^{3}}{3} \Big|_{0}^{\frac{T_{D}}{T}} = \frac{1}{3} \left(\frac{T_{D}}{T}\right)^{3}$$

Entonces,

$$C_V \approx 3nK$$

Que es el resultado clásico encontrado también con el modelo de Einstein. A altas temperaturas las cosas cuánticas se vuelven clásicas.

• Temperatura baja: $\frac{T_D}{T} \rightarrow \infty$

Entonces, teniendo en cuenta que la integral se vá a una constante,

$$C_V \approx \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \Rightarrow C_V \propto T^3$$

Que es lo que se observa experimentalmente.

Lo que hizo Debye fue elegir una densidad de estados que modele mejor las vibraciones a bajas energías.

El calor específico del sólido es la suma de todas las contribuciones (electrónica y la de la red), entonces

$$C_V^{\text{total}} = \gamma T + \beta T^3 \Rightarrow \frac{C_V}{T} = \gamma + \beta T^2$$

Si graficamos:



Se vio que ω_D es mejor tomarlo libre y luego ajustarlo con experimentos. Esto ocurre porque el modelo tomado para la densidad de estados no está del todo bien.

6.6 Scattering por estructuras dependientes del tiempo: Scattering inelástico



Figure 6.6: Scattering

Teníamos:

$$A_B(t) \propto e^{i\omega_0 t} \int dr^3 \rho(\vec{r}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{k}} \quad \vec{k} = \vec{k}_S - \vec{k}_i$$

Si los elementos que hacen el scattering se mueven, podemos pensar en un $\vec{r}(t)$, entonces

$$A_B(t) \propto e^{i\omega_0 t} \int dr^3 \rho(\vec{r}(t)) e^{i\vec{r}(t)\cdot\vec{k}}$$

Suponiendo átomos puntuales y cristal monoatómico:

$$\rho(\vec{r}(t)) \approx \sum_{n} \delta(\vec{r} - \vec{r_n}(t))$$

Siendo $\vec{r}_n(t)$ la posición variable de los átomos.

Escribimos $\vec{r}_n(t) = \vec{r}_n + \vec{S}_n(t)$, donde $\vec{S}_n(t)$ es el desplazamiento de la posición de equilibrio (que estuvimos viendo hasta ahora). Entonces,

$$A \propto e^{-i\omega_0 t} \sum_n e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r_n}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{S_n}(t)}$$

Para $\frac{S_n}{a} \ll 1$ (siendo *a* la distancia entre celdas, o sea, desplazamientos pequeños) podemos expandir la exponencial:

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{S}_n} \approx 1 - i\vec{k}\cdot\vec{S}_n(t) + \dots$$

Entonces,

$$A \propto e^{-i\omega_0 t} \sum_n e^{-\vec{k} \cdot \vec{r_n}} \left(1 - i\vec{k} \cdot \vec{S_n}(t) \right)$$

Aparecen dos términos. Los podemos separar:

$$A \propto \sum_{n} e^{-\vec{k}\cdot\vec{r_n}} e^{-i\omega_0 t} - \sum_{n} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r_n}} i\vec{k}\cdot\vec{S_n}(t) e^{-i\omega_0 t}$$

Siendo el primer término el término estático (corresponde a scattering elástico) y el segundo término el término dinámico (es pequeño porque es proporcional al $\vec{S}_n(t)$ y corresponde al scattering inelástico).

Useamos lo que sabemos de $\vec{S}_n(t)$ (suponemos un átomo por celda, entonces no tenemos el subíndice α):

$$\vec{S}_n(t) = \frac{\vec{u}}{\sqrt{M}} e^{\pm i(\vec{q}\cdot\vec{r}_n - \omega(\vec{q})t)}$$

Entonces,

$$A_{\text{inelastico}} \propto \sum_{n} e^{-i(\vec{k}\mp\vec{q})\cdot\vec{r}_{n}}\vec{k}\cdot\vec{u}\frac{1}{\sqrt{M}}e^{-i(\omega_{0}\pm\omega(\vec{q}))t}$$

Donde

$$\sum_{n} e^{-i(\vec{k} \mp \vec{q}) \cdot \vec{r}_{n}} \neq 0$$

Sólo si $(\vec{k} \mp \vec{q} \in \mathbf{RR})$ Y además,

$$e^{-i(\omega_0 \pm \omega(\vec{q}))t}$$

Puede salir de la suma, entonces aparecen nuevas señales además de las que tenía antes (las estáticas):

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_S = \omega_0 \pm \omega(\vec{q}) \\ \vec{k}_S - \vec{k}_i \mp \vec{q} \in \mathrm{RR} \end{array} \right.$$

Si graficamos,



Chapter 7

Transporte eléctrico

Cuando pensamos en cuántica, pensamos en la onda plana del electrón libre. Como la apmplitud no cambia, no podemos hablar de transporte electrónico, entonces introducimos la idea de paquete de onda.

7.1 Paquete de onda

Con electrones libres tenemos una onda como $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Entonces

$$\psi(x,t) \propto \int_{k-\frac{\Delta k}{2}}^{k+\frac{\Delta k}{2}} dk a_k e^{ikx}$$

Que se relaciona con $\triangle x \triangle k \propto \hbar$.

Nuestra idea es conocer la dinámica de este paquete de onda cuando se le aplica un campo eléctrico \vec{E} débil. ¿Qué pasaría en sólidos?



Para un dado k, tendré un $\phi_k(x)$ (estado de Bloch). Usemos la misma idea. Hagamos paquetes de onda con estados $\phi_k(x)$ de Bloch. $\psi(x)$: paquete de ondas.

En vez de pensar al electrón en uno de los estados ϕ , pensamos una pequeña superposición para tener un cierto ancho Δk (del paquete).

Esto me sirve porque podemos hablar de la velocidad de grupo. Si graficamos $\psi(x)$ tendremos algo como



Queremos ver cómo el electrón se acelera cuando le damos una fuerza. Definamos dos velocidades: Velocidad de fase $(v_f = \frac{\omega}{k})$. Como se mueve

un punto) y velocidad de grupo $(v_g = \frac{d\omega}{dk}, v_g < c \text{ siempre})$ En 3D tenemos,

$$\vec{v}_g = \vec{\nabla}_k \omega = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k E(\vec{k})$$

Para electrones libres, $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Vamos a tratar de sacar una ecuación de movimiento del paquete cuando le aplico una fuerza.

Para que no sea dispersiva, $\vec{v_g} = \vec{v_f}$. $\vec{v_f}$ tiene que ser independiente de k.

7.2 Ecuación de movimiento (semi-clásico)

Sea e^- paquete de ondas con \vec{k}_0 central:

FALTA IMAGEN

Aplicamos un campo eléctrico $\vec{\epsilon}$, que hace trabajo sobre el electrón, cambiándole la energía. El cambio de energía δE es tal que δE = trabajo = $\vec{F} \cdot d\vec{r}$ = $-e\vec{\epsilon} \cdot \vec{v}_q dt$.

 $d\vec{r}=\vec{v}_g dt$ porque supongo que se mueve con una cierta estructura. Reemplazando la expresión de \vec{v}_g :

$$\delta \epsilon = -\frac{e}{\hbar} \vec{\epsilon} \vec{\nabla}_k E(\vec{k}) dt$$
$$= \vec{\nabla}_k \cdot \left(\frac{-e\vec{\epsilon}dt}{\hbar}\right)$$

Entonces,

$$\begin{split} \delta \vec{k} &= \frac{-e\vec{\epsilon}dt}{\hbar} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\delta \vec{k}}{dt} &= -\frac{e}{\hbar}\vec{\epsilon} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\delta \vec{k}}{\partial t} &= -e\vec{\epsilon} = \vec{F} \end{split}$$

Entonces,

$$\dot{\vec{k_0}} = -e\vec{\epsilon} \tag{7.1}$$

Entonces al aplicar una fuerza, le cambio el \vec{k} al paquete.

7.3 Masa efectiva

$$\frac{d\vec{v}_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\vec{\nabla}_k E \right)$$

Entonces,

$$\frac{d\vec{v}_g}{dt_i} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial k_i} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right) \frac{dk_j}{dt}$$

Usando la ecuación (7.1), podemos describir la parte de $\frac{dk_j}{dt} = -e\frac{\epsilon_j}{\hbar}$. Entonces,

$$\frac{dv_g}{dt}_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_i \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} (-e\epsilon_j)$$

Usando la ley de Newton (F = ma), distinguiendo $\frac{dv_g}{dt}$ como la aceleración y $(-e\epsilon_j)$ como la fuerza. Podemos determinar una masa:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$$

Entonces,

$$a_i = \sum_j \left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} F_j$$

Es una matriz simétrica, entonces se puede diagonalizar. Es simétrica porque no importa el orden en el que derivo. Si diagonalizo, encuentro los ejes principales. Suponemos que tenemos masas en la diagonal (m_{ii}^*) y además puedo suponer que son todas iguales $(m_{ii}^* = m^*)$. Entonces,

$$m^* = \left(\frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}\right)$$

Lo puedo invertir así tan fácil porque la matriz es diagonal. Podemos graficar E(k) para visualizar la masa:



Da medio rara la masa porque hay que tener en cuenta que hicimos muchas suposiciones que no son ciertas. Podemos ver que cerca de k = 0 la masa es casi constante entonces sería la masa efectiva del electrón, entonces vamos a trabajar cerca de mínimos o máximos para tener una masa efectiva constante. Es una masa efectiva porque la presencia de los iones renormaliza la masa:

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Es como el de una partícula libre, pero con una masa normalizada.

7.4 Corrientes en bandas

Hasta ahora nos preocupamos en describir un paquete de ondas con un dado \vec{k}_j . Ahora bien, si pongo muchos electrones bajo qué condiciones tendré una corriente?

 $dj_p = v(\vec{k}) \frac{d^k}{8\pi^3} \quad dj)p$: densidad de corriente de partículas $dj_p = \frac{1}{8\pi^3\hbar} \vec{\nabla}_k E d^3k$

Sumo sobre banda llena:

$$\vec{j} = \frac{-eV}{8\pi^3\hbar} \int_{1^o Z.B.} \vec{\nabla}_k E d^3 k \quad \vec{j}$$
: corriente eléctrica de una banda llena

Cuando integro el gradiente sobre toda la 1° zona de Brillouin me dá cero (si la banda está llena). Esto es porque si E(k) es simétrica, se compensan (ver figura 7.4). Si la banda no es simétrica, se puede usar otro argumento (incluyendo el spin) que demuestra lo mismo. Entonces, si la banda está llena, $\vec{j} = 0$ (no hay corriente neta).

Para que haya $\vec{j} \neq 0$ necesito que haya un desbalance de momento. Si tengo una banda no llena, en principio también es simétrica. Pero si le aplico un campo \vec{E} , puedo desplazar los electrones porque tienen lugar a donde moverse.



7.5 Scattering de electrones en bandas

Prendo el campo eléctrico \vec{E} y aparece una corriente \vec{j} . Si apago el campo, ¿qué pasa con la corriente?

Por lo general la corriente decae porque hay resistencia que se debe a colisiones (interacción con algo que le cambia el momento).

Drude sugirió que las colisiones eran con los iones, lo cual es falso porque los estados de Bloch son extendidos.

Nosotros estamos considerando una estructura cristalina con una cierta estructura. Podemos tener:

- Colisiones contra partícula única
 - Un electrón ve defectos en la red (huecos, impurezas, apartamientos)
 - Un electrón ve los fonones, las vibraciones del cristal
- Interacción electrón-electrón

En colisiones, lo que ocurre: $\langle \psi_{nk'} | H' | \psi_{nk}$. El *n* es igual porque estos scattering ocurren dentro de la banda, entonces la energía es la misma. Esto es una aproximación porque en principio las bandas se cruzan.

Lo que vamos a ver es la forma de describir al electrón teniendo sólo el tiempo característico τ . Partiremos de la ecuación de Boltzman.

En equilibrio, sin campo $\vec{\epsilon}$, la función de distribución de fermi nos dice:

$$f_0(E(\vec{k})) \frac{1}{e^{\frac{(E(\vec{k}) - E_F)}{KT}} + 1}$$

Donde $\mu(T=0) = E_F$.

Para describir los apartamientos se generaliza la función de distribución: $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$. Esta función satisface una ecuación que es la ecuación de Boltzman. Entonces si tenemos un campo $\vec{\epsilon}$ externo, se satisface:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f - \frac{e}{\hbar} \vec{\epsilon} \vec{\nabla}_k f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{colisiones (scattering)}}$$

Los términos $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} f - \frac{e}{\hbar} \vec{\epsilon} \vec{\nabla}_k f$ son los términos de difusión *drift*. Los términos *drift* corresponden a desplazamientos contínuos.

Término de colisiones:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}(\vec{k})\right)_{\rm col} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k' \left\{ f(\vec{k}') \left[1 - f(\vec{k}) \right] \omega_{kk'} - \left[1 - f(\vec{k}') \right] f(\vec{k}) \omega_{k'k} \right\}$$

La resta del término $\left[1 - f(\vec{k}')\right] f(\vec{k})\omega_{k'k}$ me aporta población negativa en mi estado \vec{k} (porque se van de \vec{k} a $\vec{k'}$).

Hay toda una física que estudia esto de forma realista. Nosotros vamos a proponer un modelo más sencillo.

7.6 Aproximación de tiempo de relajación

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\rm col} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

Llevo la f a la f_0 en un tiempo característico.

Si mi condición inicial es $f(t=0,\vec{k}) = f(\vec{k})_{\text{estacionario}}$ con un campo $\vec{\epsilon}$. Si apago el campo podemos ver que

$$f - f_0 = (f_{\text{estacionario}} - f_0) e^{-t/\tau}$$

7.7 Régimen estacionario en el campo eléctrico

Uniforme: $\vec{\nabla}f = 0$ Estacionario: $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ Entonces,

$$-\frac{e}{\hbar}\vec{\epsilon}\vec{\nabla}_k f = -\frac{\left[f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})\right]}{\tau(\vec{k})}$$

Para generalizar, ponemos un τ que dependa de $\vec{k}.$ Entonces,

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \frac{e}{\hbar}\tau(\vec{k})\vec{\epsilon}\vec{\nabla}_k f(\vec{k})$$

Lo que queremos hallar es $f(\vec{k})$. Implementamos una solución iterativa para un campo débil $\vec{\epsilon}$. Una vez que tenemos f queremos llegar a algo del estilo $\vec{j} = \sigma \vec{\epsilon}$.

En la solución iterativa tengo el orden cero que es cuando $\vec{\epsilon} = 0$.

En oden cero tenemos que $f^{(0)} = f_0$. En orden 1 tenemos que $f^{(1)} = f_0 + \frac{e}{\hbar}\tau(\vec{k})\vec{\epsilon}\vec{\nabla}f^{(0)}$.

Si miramos esta expresión vemos que es como una peturbación de Taylor. Entonces,

$$f^{(n+1)} = f_0 + \frac{e}{\hbar}\tau(\vec{k})\bar{\epsilon}\vec{\nabla}f^{(n)}$$

Como es como una expansión de Taylor tenemos que

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k} + \delta \vec{k}) \approx f_0(\vec{k}) + \delta(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}}$$

Identifico a $\frac{e}{\hbar}\tau(\vec{k})\vec{\epsilon}$ como mi $\delta\vec{k}$. Como el campo electrónico es pequeño, $\delta\vec{k}$ también lo es. La solución a orden 1 es f_0 desplazada en $\delta\vec{k}$. Si graficamos en el espacio k:



Si $\vec{\epsilon} = \epsilon_x \hat{x}$, entonces se me dezplaza la esfera de Fermi:



Entonces tenemos una corriente.

Si calculamos la energía total para esta esfera corrida, me va a dar una energía mayor que la de equilibrio.

Si apago el campo, entonces la corriente tiende a cero (en otras palabras, la esfera de Fermi se corre). Si se conserva la energía entonces al correr la esfera también se agranda. La energía se conserva porque la colisión con una impureza que está quieta es elástica (hot electrons).

En cambio, para colisiones inelasticas, la energía no se conserva y podemos volver al estado inicial.

Queremos usar este conocimiento para calcular la continuidad. A partir de $\delta \vec{k}$ me gustaría llegar a la ley de Ohm y observar la continuidad.

7.8 Conductividad eléctrica en metales

Drude decía que $\vec{j} = \sigma \vec{\epsilon} \operatorname{con} \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$.

Vamos a recalcular \vec{j} :

$$\vec{j} = -\frac{e}{8\pi^3} \int d^3\vec{k}\vec{v}f(\vec{k})$$

Antes poníamos un 1 en el lugar de $f(\vec{k})$. Usemos la $f(\vec{k})$ estacionaria que acabamos de calcular, suponiendo $\vec{\epsilon} = \epsilon_x \hat{x}$. Entonces,

$$\vec{j} \approx -\frac{e}{8\pi^3} \int d^3 \vec{k} \vec{v}(k) \left[f_0 + \frac{e}{\hbar} \tau(k) \epsilon_x \frac{\partial f_0}{\partial x} \right]$$

Porque la dirección del campo eléctrico es sólo en x, entonces la corriente resultante me va a quedar sólo en x. Miramos entonces sólo la corriente en la dirección x.

Si la distribución electrónica es simétrica (lo que ocurre en equilibrio) entonces $\int v_x f_0 = 0$. Calculemos $\frac{\partial f_0}{\partial x}$:

$$\begin{split} \frac{\partial f_0}{\partial x} &= \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \vec{v_g} \\ \Rightarrow & \frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar v_x \end{split}$$

Por lo tanto, la corriente me queda:

$$j_x = -\frac{e^2}{8\pi^3} \epsilon_x \int d^3k v_x^2(k) \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E}$$
$$\Rightarrow \frac{j_x}{\epsilon_x} = \sigma$$

A bajas temperaturas f_0 es como una función escalón. Podemos aproximar $\frac{\partial f_0}{\partial E} \approx \delta(E - E_F)$ (cuando $KT \ll E_F$), entonces me queda una δ dentro de la integral. Para usarla, escribimos d^3k como:

$$d^{3}k = dS_{E}dk_{\perp} - dS_{E}\frac{dE}{|\nabla_{k}E|} = dS_{E}\frac{dk_{\perp}}{\hbar v(k)}$$

Entonces,

$$\sigma = \frac{e^2}{8\pi^3\hbar} \int dS_E dE \frac{v_x^2(k)}{v(k)} \tau(k) \delta(E - E_F)$$

Entonces,

$$\sigma = \frac{e^2}{8\pi^3\hbar} \int_{E=E_F} dS_E \frac{v_x^2(k)}{v(k)} \tau(k)$$
(7.2)

Donde $\frac{v_x^2(k)}{v(k)}$ se relaciona con las bandas de energía E(k) y $\tau(k)$ me dá la información del cristal.

Los electrones que conducen son los que están en el borde de la superficie de Fermi.

Si $\tau \to \infty$ entonces no tengo colisiones, entonces tengo un conductor perfecto.

En colisiones con impurezas, es poco sensible a la temperatura, a diferencia de colisiones con fonones donde la temperatura sí afecta.

Podríamos avanzar un poco más, suponiendo algo sobre la banda E(k)para metales cerca de mínimo de banda, $E(k) = \frac{\hbar^2 \breve{k}^2}{2m^*}$.

Usando esto, se llega a que

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau(E_F)}{m^*} \tag{7.3}$$

Llegamos a la misma fórmula que la conductividad de Drude con algunas diferencias (la masa no es la del electrón sino la masa efectiva).

La dependencia con la temperatura está en τ .

Definamos como taza de choque a

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\rm fonones}} + \frac{1}{\tau_{\rm defectos}}$$

Tenemos que $\rho = \frac{1}{\sigma}$ es la resistividad. Donde ρ_{defectos} no depende de la temperatura. La que sí depende de la temperatura es ρ_{fonones} de la siguiente manera:

$$\rho_{\text{fonones}} = \begin{cases} T^5 & T << T_D \\ \\ T & T >> T_D \end{cases}$$

Si graficamos la resistividad en función de la temperatura tendremos algo como



Chapter 8

Magnetismo en sólidos

Se puede estudiar el paramagnetismo y el diamagnetismo. Por otro lado, podríamos estudiar el ferromagnetismo y antiferromagnetismo.

Los primeros dos son manifestaciones más débiles y tienen que ver con la respuesta al campo magnético aplicado.

Los otros dos tienen que ver con orden magnético espontáneo, aún en ausencia de campo magnético.

Vamos a estudiar los últimos dos casos. Los metales ferromagnéticos que encontramos en la naturaleza son: Fe, Co y Ni.

Podemos considerar sistemas de electrones más o menos libres (como metales) o que estén más confinados en orbitales.

Repasemos un poco nomenclatura que se usa en magnetismo.

8.1 Notación

 \vec{H} : Intensidad magnética.

B: Inducción magnética.

En un medio material, $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}).$

 \vec{M} : Magnetización. $\vec{M} = \vec{m} \frac{N}{v}$ donde \vec{m} es el momento dipolar magnético. μ_0 : Permeabilidad

Entonces,

 $\vec{M} = \chi \vec{H}$, donde χ es la suceptibilidad magnética. χ puede ser positiva (sistema paramagnético, $\vec{M}//\vec{H}$) o también puede ser negativo (sistema diamagnético, $\vec{M}//-vecH$).

8.2 Momento magnético

 $\mu = IA\widehat{n}$ entonces $U = -\vec{\mu}\cdot\vec{B},$ donde U es la energía.

Si la corriente se debe a una partícula que está grando, entonces $\vec{\mu} = \frac{q}{2m}\vec{L}$, donde \vec{L} es el momento angular.

Sea $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ el magnetón de Bohr del electrón, entonces podemos reescribir a $\vec{\mu}$ como:

$$\vec{\mu} = \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}$$

El spin del electrón es un momento angular y también tiene asociado un momento magnético:

$$\vec{m}_s = \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} g \qquad g:$$
 factor giromagnético

¿Por qué se alinean espontáneamente los spin para $\vec{B} = 0$? Si tenemos dos momentos magnéticos $\vec{m_1}$ y $\vec{m_2}$, tenemos interacción entre ellos y la energía de interacción viene dada por:

$$U \propto \frac{(g\mu_B)^2}{r^3}$$

Entre spines o momentos magnéticos. Hay una interacción cuya energía se minimiza entonces prefiere tener este estado ferromagnético. $U \propto 10^{-5}$ es muy pequeña así que no es la causa.

El causante de este fenómeno ferromagnético será la energía coulombiana más el principio de exlusión de Pauli. Se llama la interacción de intercambio.

Tendremos que entender como función a la interacción de intercambio.

8.3 Exchange



 $H(1,2) = H(1) + H(2) + H_{\text{interacción}}(1,2)$

Donde H(1) y H(2) son los hamiltonianos de cada átomo por separado. $H_{\text{int}}(1,2) = \frac{e^2}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|}$. A diferencia de antes, ahora tenemos interacción entre pares de electrones.

8.3.1 Función de onda de 2 electrones

Propongo

$$\psi(1,2) = [\phi_A(1) + \phi_B(1)] [\phi_A(2) + \phi_B(2)]$$

= $\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)$

Tenemos dos términos que implican que dos electrones están en el mismo lugar.

$$\phi_A(1)\phi_A(2) \ge \phi_B(1)\phi_B(2)$$

A estos los tiro porque a los electrones no les conviene estar en el mismo lugar porque hay mucha energía. A esto lo llamamos aproximación de Heitler-London (a la aproximación para ψ que queda).

El spin de los electrones:

Singlete (S = 0):

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

Triplete (S = 1):

$$\begin{split} |1,1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right) \\ |1,-1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \end{split}$$

Entonces,

$$\phi(1,2) = \psi(\vec{r_1},\vec{r_2})\chi(1,2)$$

Vamos a pedir que $\chi(1,2)$ se a simétrica. Para ψ tenemos la simétrica y la antisimétrica:

$$\psi_{\text{singlete}} = \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1) \rightarrow \text{simétrica}$$

 $\psi_{\text{singlete}} = \phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_A(2)\phi_B(1) \rightarrow \text{antisimétrica}$

Tenemos que elegir entre ϕ_{singlete} y ϕ_{triplete} . ¿Cuál es el ground state? Hay que calcular la energía. Para ello, embraquetamos al hamiltoniano y vemos cuál es menor:

$$\langle \phi_{\mathrm{S},\mathrm{T}} | H(1,2) | \phi_{\mathrm{S},\mathrm{T}} \rangle$$

Vamos a ver que el resultado me dá:

$$\langle \phi_{\mathrm{S},\mathrm{T}} | H(1,2) | \phi_{\mathrm{S},\mathrm{T}} \rangle = 2E_0 + \frac{C \pm A}{1 \pm S}$$

Donde la suma corresponde al singlete y la resta al triplete. Donde,

$$\begin{split} E_0 &= \int \phi_A^*(1) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} \right) \phi_A(1) dr_1 \\ C &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) |\phi_A(1)|^2 |\phi_B(2)|^2 dr_1^3 dr_2^3 \\ A &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_A^*(1) \phi_B^*(2) \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} \right) \phi_A(2) \phi_B(1) dr_1^3 dr_2^3 \\ S &= \int \phi_A^*(1) \phi_A(2) \phi_B(1) \phi_B^*(2) dr_1^3 dr_2^3 \end{split}$$

Tenemos dos estados (de dos electrones) con energías E_S y E_T . Estos estados surgen del orbital atómico más bajo.

FALTA IMAGEN

$$E_T - E_S = -J = 2\frac{CS - A}{I - S^2} \underbrace{R_{AB} \to \infty}_{AB} - 2A$$

Donde J es la constante de intercambio (exchange constant). Para la molécula de hidrógeno tenemos que J < 0 siempre.

8.4 Hamiltoniano modelo de spin: Hamiltoniano de Heisenberg

$$S_{i}^{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}$$

$$S^{2} = (\vec{S}_{1} + \vec{S}_{2})^{2} = \frac{3}{2} + 2\vec{S}_{1} \cdot \vec{S}_{2}$$

$$S^{2} | S, M \rangle = S(S+1)\hbar | S.M \rangle$$

$$\vec{S}_{1} \cdot \vec{S}_{2} = \begin{cases} -\frac{3}{4} \ (S=0) \\ \frac{1}{4} \ (S=1) \end{cases}$$

$$H_{\text{spin}} = \frac{1}{4} (E_{S} + 3E_{T}) - (E_{S} - E_{T})\vec{S}_{1} \cdot \vec{S}_{2}$$

$$H_{\text{spin}} = -J\vec{S}_{1} \cdot \vec{S}_{2} \quad J = E_{S} - E_{T}$$

Si J > 0 entonces favorece los spines paralelos. Si J < 0 favorece los spines antiparalelos.

Para un read con muchos sitios con sólo overlap de orbitales de pares, se puede usar el hamiltoniano de Heisenberg.

$$H_{\text{Heisenberg}} = -\sum I_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{8.1}$$

8.5 Interacción de intercambio entre electrones libres

Sean,

$$\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}$$

Mismo spin (triplete), simétrico en spin:

$$\psi_{\frac{T}{S}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{V}} \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_2} \mp e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_1} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} \right]$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_2} \left[1 \mp e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \right]$$

La probabilidad de encontrar al electrón 1 en dr_1^3 y al electrón 2 en dr_2^3 es:

$$\begin{aligned} |\psi_{\frac{T}{S}}(1,2)|^2 &= \frac{1}{2V} \left[1 \mp e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \right] \left[1 \mp e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \right] dr_1^3 dr_2^3 \\ &= \frac{1}{2V} \left[1 \mp e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \mp e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} + 1 \right] dr_1^3 dr_2^3 \\ &= \frac{1}{V} \left[1 \mp \cos \left[(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2) \right] \right] dr_1^3 dr_2^3 \end{aligned}$$

En el triplete, la probabilidad de encontrar a los dos electrones en el mismo punto es cero. Para un dado electrón, si los otros tienen el mismo spin no se le pueden acercar, entonces no pueden escrinear los poteciales de los iones o de un backround positivo: la energía del electrón baja.

En un estado con spines alineados podría tener menor energía que uno con spines balanceados. Pero hay que contrarestar el efecto de la energía cinética aumentada.

También, los electrones están más separados y su energía de repulsión coulombiana disminuye.

8.6 Magnetismo en metales: Modelo de Stoner

Vimos que el paramagnetismo y el diamagnetismo son fenómenos que se describen con teoría de partícula única, es decir, sin tener en cuenta las interacciones entre los electrones del material estudiado (son efectos débiles en sólidos).

Luego vimos que la inclusión de la interacción coulombiana combinada con el principio de exlusión de Pauli entre dos electrones tiene un efecto sobre el estado del spin del estado fundamental.

Electrones ligados: $E_-E_S = -J > 0$, antiferro (singlete). Electrones libres: $E_-E_S = -J < 0$, ferro (triplete). J es llamada *constante de intercambio* y la diferencia de energía entre las configuraciones con spines antiparalelos y paralelos. Si pensamos solo en los grados de libertad de spin, decimos que hay una interacción entre ellos, la interacción de intercambio, que dá origen a (en caso de electrones localizados) al hamiltoniano modelo de Heisenberg.

La interacción de intercambio surge entonces de la combinación de la interacción coulombiana y el principio de exclusión de Pauli.

Para entender el caso de los metales, hay 3 metales ferromagnéticos: Fe, Co y Ni.

Son metales de transición con bandas d incompletos. Hay que considerar a los electrones delocalizados, entonces nos inspiramos en el caso de electrones libres para construir un modelo de bandas del ferromagnetismo.

Las bandas de energía (partícula úniac) se modifican (renormalizan) por la presencia de otros electrones:

$$E_{\uparrow}(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) - I \frac{n_{\uparrow}}{n}$$
$$E_{\downarrow}(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) - I \frac{n_{\downarrow}}{n}$$